Der H_2-D_2-Austausch an reduzierten Eisenoxidkontakten

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Diethelm Kleiner

aus Stolp

1968

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552710_0015

Der H_2-D_2-Austausch an reduzierten Eisenoxidkontakten

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Diethelm Kleiner

aus Stolp

1. Gutachter: Professor Dr. R. Brill

2. Gutachter: Professor Dr. K. J. Vetter

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Juni 1968

Tag der Promotion: 13. DEZ. 1968

UNIV. LEIDEN BIBL.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Professor Dr. R. Brill im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem, angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Brill möchte ich für die Themenstellung und sein förderndes Interesse für diese Arbeit sowie für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Herrn Dr. H. Schaefer und den Mitarbeitern der Katalysegruppe am Fritz-Haber-Institut danke ich für die vielen wertvollen Hinweise im Verlauf anregender Diskussionen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	1
B. Experimentelles	3
I. H_2-D_2-Austausch	3
a. Substanzen	3
b. Apparatur	3
c. Meßvorgang	7
II. Adsorption	8
C. Auswertung	12
D. Ergebnisse	17
I. H_2-D_2-Austausch	17
a. Anwendung der verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten	17
b. Meßfehler, zeitliche Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeit, Reproduzierbarkeit	18
c. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur	21
d. Die Abhängigkeit der RGK4 vom Druck	26
e. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Druck	32
f. Die Abhängigkeit der RGK1 von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches	32
g. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Vergiftung des Katalysators	34
II. Adsorptionsversuche	39
a. Vergleich der Adsorption von Wasserstoff und Deuterium	39
b. Typen der Adsorption	4o
c. Belegungsdichte des Wasserstoffs auf Eisen	41
d. Austausch von adsorbiertem Deuterium des Typs I mit Wasserstoff aus der Gasphase	42
E. Diskussion	43
I. Austauschergebnisse an den Metallen der 4.-8. Nebengruppe des Periodensystems (aus der Literatur)	43

Seite

a. Aktivierungsenergien 44
b. Druckabhängigkeiten 49
c. Austausch zwischen gasförmigem und fest adsorbiertem Wasserstoff 5o
d. Verschiedene Adsorptionszustände des Wasserstoffs an der Metalloberfläche 51

II. Deutung der eigenen Ergebnisse 53
a. Allgemeines Reaktionsschema 53
b. In der Literatur diskutierte Mechanismen 6o
c. Der H_2-D_2-Austausch unterhalb 16o - 2oo°K 63
d. Der H_2-D_2-Austausch zwischen 2oo und 37o°K 65
e. Der H_2-D_2-Austausch oberhalb 37o°K 71
f. Die Selbstvergiftung durch bei hoher Temperatur adsorbierten Wasserstoff 71
g. Der H_2-D_2-Austausch an mit H_2S und Thiophen vergifteten Katalysatoren 73

III. Zur Wasserstoffaktivierung bei der Ammoniaksynthese 77

F. Zusammenfassung 78

Literaturhinweise 8o

Anhang 84

A. EINLEITUNG

Katalytische Reaktionen setzen sich meist aus mehreren hintereinander am Katalysator verlaufenden Reaktionsschritten zusammen. Daher kann man oft wertvolle Einblicke in den Mechanismus erhalten, wenn man vermutete Reaktionsschritte herausgreift, diese gesondert unter verschiedenen Bedingungen (Änderung von Druck, Temperatur, Konzentration, Veränderung am Katalysator wie Dotierung, Vergiftung, Sinterung usw.) untersucht und mit der Gesamtreaktion vergleicht. Bei der in unserer Arbeitsgruppe untersuchten Ammoniaksynthese aus Stickstoff und Wasserstoff an Eisenkatalysatoren [1] dürfte wie bei den meisten Hydrierungsreaktionen ein Zwischenschritt die Aktivierung des Wasserstoffs sein. Diese Aktivierung als Funktion der oben genannten Variablen läßt sich am besten mit Hilfe einer Reaktion untersuchen, bei der die Aktivierung unbeeinflußt von anderen Reaktanten ist. Dazu eignet sich sehr gut der katalytische Isotopenaustausch des Wasserstoffs mit Deuterium, der nach Gleichung (1) verläuft:

(1) $$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$$

Obwohl es sich um ein einfaches System handelt, ist der Mechanismus des H_2-D_2-Austausches an festen Katalysatoren noch nicht befriedigend aufgeklärt [4]. Eine Zusammenfassung aller bisher diskutierten Mechanismen findet sich bei A l c o r n und S h e r w o o d [5]. An Eisen ist der Wasserstoff-Deuterium-Austausch nur in vereinzelten Experimenten untersucht worden. Zur Charakterisierung der Wasserstoffadsorption untersuchten K u m m e r und E m m e t t [6] den H_2-D_2-Austausch an promotierten Eisenkontakten bei 77°K; H o l m und B l u e [7] verwendeten oxidierten und wieder

reduzierten Eisendraht und durch Zersetzung von Eisencarbonyl hergestelltes Eisenpulver zwischen 273 und 423°K. In beiden Fällen wurde die Abhängigkeit der Aktivität von der Dotierung mit Kaliumoxid bzw. Aluminiumoxid untersucht. A w d e j e n k o, B o r e s k o v und S l i n'k o [8] bestimmten an ARMCO-Eisenspänen die Aktivierungsenergie zwischen 373 und 453°K. F a r k a s [9], sowie A w d e j e n k o, B o r e s k o v und Ž a w o r o n k o v a [10] arbeiteten mit Filmen und bestimmten die Aktivierungsenergie zwischen 293 und 313°K bzw. 83 und 273°K.

Da die Katalysatoren bei diesen Messungen in verschiedenen Formen vorlagen und unterschiedliche Aktivität zeigten, sind diese Ergebnisse nicht miteinander vergleichbar (s.S. 44). Es fehlen außerdem Untersuchungen des H_2-D_2-Austausches in Abhängigkeit vom Druck, dem H_2-D_2-Verhältnis im Reaktionsgemisch und von Katalysatorgiften.

Das Thema der vorliegenden Arbeit ist, diese Untersuchungen an reduzierten Eisenoxidkontakten durchzuführen. Zur Ergänzung der Messungen des H_2-D_2-Austausches wurden noch Adsorptionsmessungen durchgeführt.

B. EXPERIMENTELLES

I. H_2-D_2-Austausch

a. Substanzen

Der Katalysator wurde durch oxidisches Schmelzen von Carbonyleisenpulver (BASF) in reinem Sauerstoff zu Fe_3O_4 dargestellt, anschließend zerkleinert, die gewünschte Korngröße (o,15 - o,25 mm) ausgesiebt, in die Katalysatorgefäße gefüllt und in die Apparatur eingebaut. Dann wurde das Fe_3O_4 in reinem Wasserstoff (s.S. 5) bei einer Volumengeschwindigkeit von etwa 2oooo h^{-1} mindestens einen Tag lang bei 35o und einen Tag lang bei 4oo°C reduziert.

Wasserstoff und Deuterium wurden durch Elektrolyse von H_2O bzw. D_2O+) dargestellt. Diese Darstellung wurde ausführlich früher[2] beschrieben.

b. Apparatur

Die Kinetik schnell verlaufender katalytischer Reaktionen wie des H_2-D_2-Austausches läßt sich am besten mit Hilfe eines Strömungssystems untersuchen, da hier sehr kurze Kontaktzeiten erreicht werden.

Der Aufbau der Apparatur ist aus Abb. 1 ersichtlich. Die durch Elektrolyse hergestellten Gase wurden nach der Reinigung durch die in Abb. 1 gezeigten Kühlfallen zusammen über den Katalysator geführt und jeweils eine kleine Probe des umgesetzten Gases am Probenahmesystem 11 entnommen. Dazu wurde am Schliff des Probenahmesystems ein Probenahmegefäß angehängt und evakuiert. Dann wurde die Verbindung zur Pumpe geschlossen und man ließ das Gas in das Probenahmegefäß einströmen. Das Gas wurde dann massenspektrometrisch analysiert [2].

+) Den Farbwerken Hoechst danken wir für die Überlassung von 99,7 %igem D_2O.

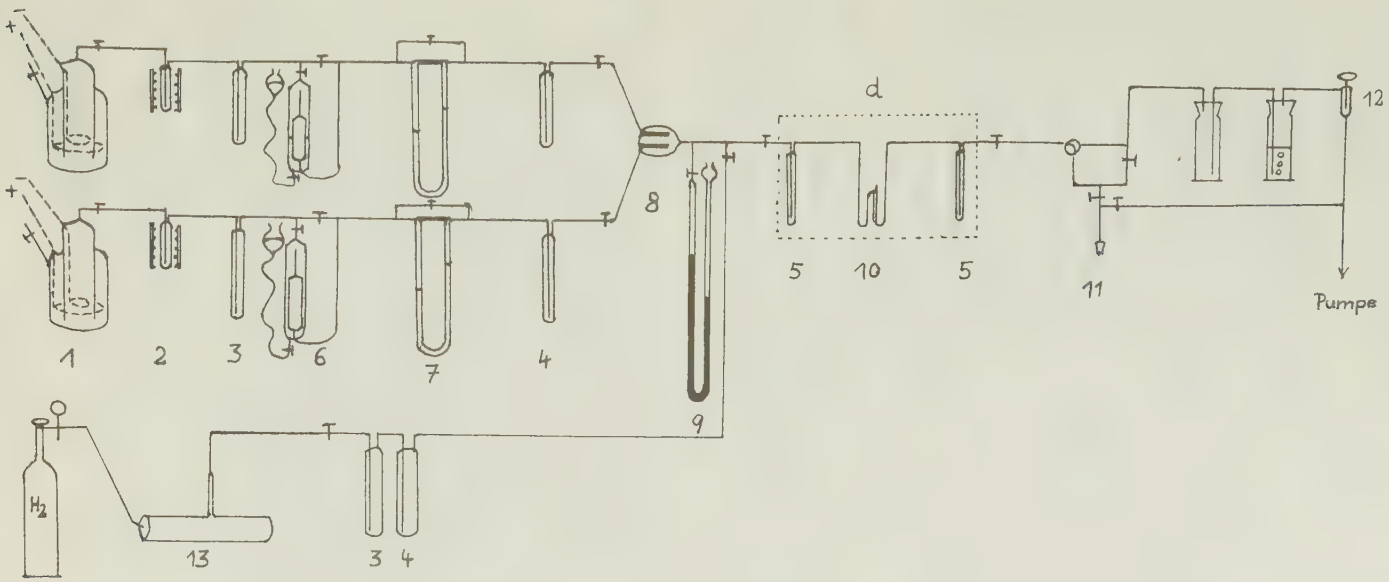


Abb. 1 Austauschapparatur

1 Elektrolysezellen
2 Auf 260° C erhitzte Kühlfalle mit Pd-Asbest
3 mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfallen mit Kieselgel
4 mit Aktivkohle
5 leer
6 Hg- Druckregler
7 Paraffin - Strömungsmesser
8 Gaszusammenfluß
9 Hg - Manometer
10 Katalysator
11 Probenahmesystem
12 Feinregulierventil
13 Palladiumventil
d ausheizbare Glasrohre

Das aus der Wasserstoffflasche stammende, im Palladiumventil (S o3, Heraeus) gereinigte Gas wurde nur zur Reduktion des Katalysators benutzt. Es enthielt weniger als $1o^{-4}$% Verunreinigungen, hauptsächlich Kohlenmonoxid [2].

Bei unter Normaldruck durchgeführten Messungen wurde der Gasstrom von Wasserstoff und Deuterium gesondert durch je ein Thermocaprelais (Niagara Electronics, USA) automatisch geregelt (Abb. 2). Die Paraffinsäule im Strömungsmesser St veränderte durch Heben und Senken die Kapazität der am Strömungsmesser angebrachten und als Kondensatoren wirkenden Clips Cl.

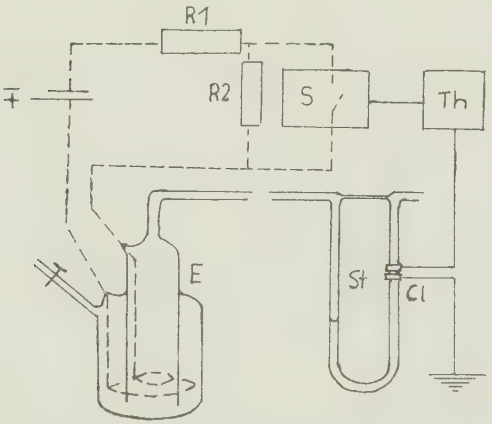


Abb. 2 Steuerung der Elektrolyse

Hierauf spricht das Thermocaprelais Th an und verändert über ein Schaltrelais S den Widerstand im Stromkreis der Elektrolysezelle E und damit die Menge des elektrolysierten Gases so, daß der Meniskus des Paraffins immer nur innerhalb der Clips blieb ($R1 \approx 1o\ R2$, $R1 = 2o - 5o\,\Omega$). Die Strömungsgeschwindigkeit blieb

so bis auf $\pm$ 1% konstant.

Bei Messungen unter vermindertem Druck wurden die in Abb. 3 gezeigten Druckregler verwendet. Schließt man Hahn 2 und öffnet Hahn 1, so muß das Gas entweder durch den Tonstab A oder durch den Tonzylinder B hindurchströmen. Wird nun auf der rechten Seite der Druck mit Hilfe einer Pumpe über ein Feinregulierventil (12, Abb. 1) konstant gehalten, so entsteht am Druckregler

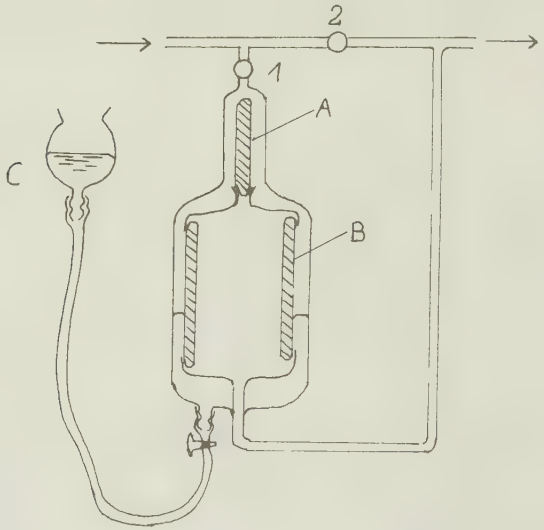


Abb. 3 Druckregler

ein Druckgefälle. Durch Heben und Senken des mit Quecksilber gefüllten Niveaugefäßes C kann ein Teil des Tones für den Durchgang der Gase gesperrt und somit der Gasstrom eingeregelt werden. Dabei dient der Tonstab A bei einem Gasstrom von 1,5 l/h oder 2,o l/h zur Regelung der Drucke zwischen 1o und 8o Torr, der Tonzylinder B zur Regelung zwischen 8o und 5oo Torr.

Um Transporteinflüsse möglichst zu vermeiden, hatten die Katalysatorbetten ein Verhältnis Länge : Breite = 1o : 1, wobei der Bettdurchmesser mindestens das 1o-fache der Korngröße betrug [11]. Da die Reaktion (1) schon bei 27o°K sehr schnell verlief, konnten nur sehr kleine Katalysatormengen (ca. o,2 g Fe_3O_4) mit sehr kleiner Oberfläche ($< o,1\ m^2$) eingesetzt werden. Um bei Temperaturen T > 27o°K messen zu können, mußten diese Oberflächen noch durch Sinterung weiter verkleinert werden. Es war daher nicht möglich, mit der BET-Methode die Oberfläche zu ermitteln. Sie konnte nur im Vergleich mit ähnlich vorbehandelten Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese [13,76] und den Adsorptionsmessungen (s.S. 39) zu o,3 - 1,5 $m^2 cm^{-3}$ je nach Sinterungsgrad abgeschätzt werden.

c. Messvorgang

Während der Reduktion wurden die Kühlfallen 5 (Abb. 1) und die Rohre zum Katalysator bei 35o°C ausgeheizt. Nach dieser Reduktion wurden die Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff gefüllt und der Katalysator nochmals 3o - 6o Minuten bei geheizten Rohren reduziert. Dann wurden die Rohre auf Zimmertemperatur und der Katalysator auf die gewünschte Meßtemperatur abgekühlt. Dieser Reduktionsvorgang führte zur höchsten Aktivität der Katalysatoren (s.S. 18) und wurde nach jeder Meßserie über Nacht wiederholt.

Dann wurde mit den kinetischen Messungen begonnen. Da die Leistungsfähigkeit der Elektrolysezellen maximal 2,5 - 3 l/h betrug [2], wurde bei einer Gesamtströmungsgeschwindigkeit von 3,o - 4,o l/h gemessen, was Kontaktzeiten (s.S. 13) von o,o3 - o,2 s je nach Katalysatormenge entsprach.

2o - 3o min nach der Temperatureinstellung am Katalysator und der Einstellung einer konstanten Strömungsgeschwindigkeit wurde jeweils die erste Probe abgenommen. Zur Belegung eines Meßpunktes wurden dann im Ab-

stand von 3 - 5 min 2 - 3 weitere Proben unter gleichen Bedingungen abgenommen.

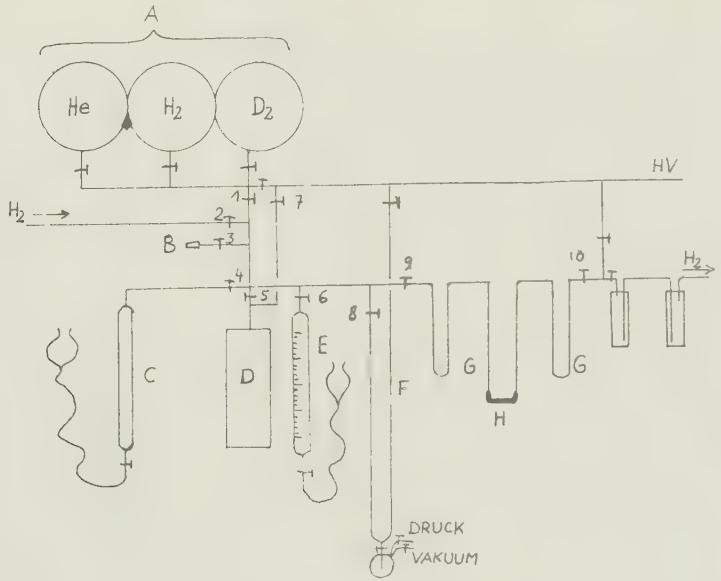
II. Adsorption

1. Der Aufbau der Adsorptionsapparatur ist aus Abb. 4 ersichtlich. Sie besteht im wesentlichen aus den Vorratsbehältern A, Büretten C,E, Manometern D,F und dem Katalysator H. Das Volumen zwischen den Hähnen 1,2,3,4, 5 und 9 (V_1 = 14,62 cm^3) und 9 und 1o (V_2 = 17 - 25 cm^3, je nach Katalysator) wurde unter Verwendung von Kapillarglas mit einem Innendurchmesser von 2,5 mm möglichst klein gehalten, die anderen Leitungen hatten einen Durchmesser von ca. 1o mm. Die U-Rohre G wurden zum Schutz des Katalysators mit flüssigem Stickstoff gekühlt, wobei das Niveau des Stickstoffs durch eine elektrische Nachfüllvorrichtung konstant gehalten wurde. Die Kühlfallen wurden auch während der Reduktion immer gekühlt. Die Totvolumina von V_1 und V_2 wurden mit Helium bestimmt. Da bei den Adsorptionsmessungen ein Teil des Volumens V_2 eine andere als die Zimmertemperatur, nämlich die Meßtemperatur hatte, war das Gewichtsverhältnis des bei gleichem Druck in V_1 und V_2 befindlichen Heliums eine Funktion der Meßtemperatur. Dieses Verhältnis wurde ebenfalls bestimmt und dem bei der Meßtemperatur in V_2 befindlichen Helium ein Volumen V(T) bei Zimmertemperatur gemäß $V_x T_y = V_y T_x$ zugeordnet. Zur Reduktion des Katalysators (Korngröße o,4 - o,6 mm) wurde Wasserstoff verwendet, der durch Diffusion im Palladiumventil gereinigt worden war.

Reduktionsbedingungen: 2 d bei 3oo°C, 2 d bei 325°C, 2 d bei 35o°C, 2 d bei 375°C, 2 d bei 4oo°C.

Raumgeschwindigkeit: 5 - 1oooo h^{-1}.

2. Ausführung der Messung:
Zur Adsorptionsmessung wurde das Volumen V_1 mit Hilfe



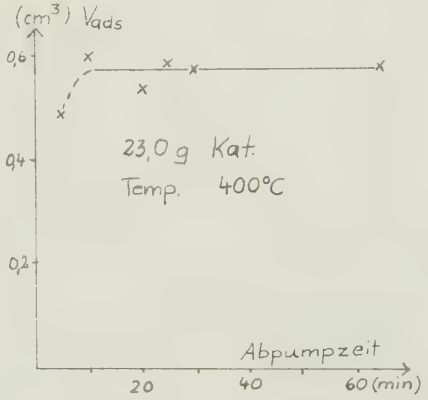


Abb. 4a .

Abb. 4 Adsorptionsapparatur

A Vorratsbehälter
B Schliff zur Probenahme
C unkalibrierte Bürette
D McLeod - Manometer
E kalibrierte Bürette
F U - Rohr - Manometer
G mit flüssigem Stickstoff gekühlte U-Rohre
H Katalysator

der kalibrierten Bürette E um das Volumen V(T) vergrößert. Dann wurde das zu adsorbierende Gas mit Hilfe der unkalibrierten Bürette C auf den gewünschten Druck eingestellt und das Quecksilberniveau des Manometers F auf ein Standardniveau gebracht. Darauf wurde das Gesamtvolumen wieder um V(T) vermindert und das Gas in das Volumen V_2 eingelassen.

Abpumpzeit:

Der nach der Reduktion adsorbierte Wasserstoff wurde mit Hilfe einer zweistufigen Quecksilberdiffusionspumpe entfernt, die ein Vakuum von $p = 1o^{-6}$ Torr erzeugen konnte. Die Dauer der Abpumpzeit wurde nach zwei Gesichtspunkten ausgewählt:

1. Bei zu kurzer Abpumpzeit bestand die Gefahr, daß nicht der gesamte abpumpbare Wasserstoff entfernt wurde, sodaß die Ergebnisse wenig reproduzierbar werden konnten.
2. Bei zu langer Abpumpzeit bestand die Gefahr der Vergiftung des Katalysators durch von der Wand desorbiertes Wasser. Das zeigte der folgende Versuch: ein Katalysator von 22,9 g wurde bei 4oo°C durch einstündiges Pumpen von adsorbiertem Wasserstoff befreit, auf 77,4°K abgekühlt und der H_2-D_2-Austausch gemessen; die Ausbeute an HD betrug etwa 35%. Dann wurde der Katalysator wieder bei 4oo°C eine Stunde lang abgepumpt, weitere 14 Stunden im Vakuum gelassen und wiederum der H_2-D_2-Austausch bei 77,4°K gemessen. Die Ausbeute war unter den gleichen Bedingungen auf weniger als 1% gesunken.

Um mögliche Fehler infolge falsch gewählter Abpumpzeit zu vermeiden, wurde die adsorbierte Menge bei 4oo°C in Abhängigkeit von der Abpumpzeit gemessen. Abb. 4a zeigt, daß die adsorbierte Menge nach 1o - 6o min etwa konstant blieb. Da der Katalysator nur über die Hähne 1o,11 und 7,5,9, also über Kapillaren evakuiert werden konnte, ist es nicht sicher, ob aller Wasserstoff abgepumpt werden konnte (schon ab $1o^{-2}$ -

10^{-3} Torr dürfte Knudsen-Diffusion auftreten).

Es wurde eine Abpumpzeit von 30 min bei 400°C gewählt, der Druck am McLeod-Manometer D betrug dann 2 - 5x 10^{-6} Torr.

Der mittlere Fehler des adsorbierten Volumens dürfte nach Abb. 4a bei ± 5% liegen (s.S. 40).

C. AUSWERTUNG

Als Maß für die Aktivität des H_2-D_2-Austausches werden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten RGK auf die folgende Art und Weise berechnet [+]:

Für eine bimolekulare Reaktion gilt der Ansatz der Bruttoreaktion für Gleichung (1) :

$$(2) \qquad \frac{d[HD]}{dt} = k_1 [H_2][D_2] - k_2 [HD]^2$$

wobei die Konzentrationen [ ] in Molenbrüchen anzugeben sind. Für die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der Hin- bzw. Rückreaktion der Gleichung (1) gilt nach dem Massenwirkungsgesetz

$$(3) \qquad k_1 = k_2 K$$

und damit

$$\frac{d[HD]}{dt} = k_2 K [H_2][D_2] - k_2 [HD]^2$$

worin K die Gleichgewichtskonstante des H_2-D_2-Austausches nach Gleichung (1) ist.

Aus dieser Gleichung kann man einer Rechnung von B o r e s k o v et al. [8] folgend zu den gesuchten RGK gelangen:

$$(4) \qquad \begin{aligned} [H_2]_o &= [H_2] + \tfrac{1}{2}[HD] \\ [D_2]_o &= [D_2] + \tfrac{1}{2}[HD] \\ [H_2] + [D_2] + [HD] &= 1 \end{aligned}$$

+) Bei diesen in der Literatur als Geschwindigkeitskonstanten bezeichneten Größen handelt es sich in diesem Falle eigentlich um Geschwindigkeiten, wie die Dimensionen zeigen.

(Die Indizes o geben die Anfangs-, die Indizes ∞ die Gleichgewichtskonzentrationen an).
Setzt man

$$\frac{[H_2]_o}{[D_2]_o} = x \ ,$$

so wird

$$[H_2] = \frac{x}{1+x} - \frac{1}{2}[HD] \quad \text{und} \quad [D_2] = \frac{1}{1+x} - \frac{1}{2}[HD]$$

und damit

$$(5) \qquad \frac{d[HD]}{dt} = k_2\left\{K\left(\frac{x}{1+x} - \frac{1}{2}[HD]\right)\left(\frac{1}{1+x} - \frac{1}{2}[HD]\right) - [HD]^2\right\}$$

$$= k_2\left\{\frac{Kx}{(1+x)^2} - \frac{K}{2}[HD] - \left(1 - \frac{K}{4}\right)[HD]^2\right\}$$

Im Gleichgewicht ist $\frac{d[HD]}{dt} = 0$ und damit

$$\frac{Kx}{(1+x)^2} = \left(1 - \frac{K}{4}\right)[HD]_\infty^2 + \frac{K}{2}[HD]_\infty$$

Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung (5) ein, so erhält man

$$(6) \qquad \frac{d[HD]}{dt} = k_2\left\{\frac{K}{2}\left([HD]_\infty - [HD]\right) + \left(1 - \frac{K}{4}\right)\left([HD]_\infty^2 - [HD]^2\right)\right\}$$

Für den Fall, daß K = 4, d.h. für idealen Isotopenaustausch geht Gleichung (6) über in

$$(7) \qquad \frac{d[HD]}{dt} = RGK1\left([HD]_\infty - [HD]\right)$$

also in eine Gleichung 1. Ordnung. Durch Integration erhält man für den H_2-D_2-Austausch ohne Berücksichtigung des thermodynamischen Isotopeneffektes ($K \neq 4$) gültige Geschwindigkeitskonstante RGK1:

$$(8) \qquad RGK1 = \frac{1}{\Delta t} \ln \frac{[HD]_\infty - [HD]_o}{[HD]_\infty - [HD]}$$

Δt ist die Kontaktzeit, sie wird berechnet nach

$$\Delta t = \frac{3{,}6 \cdot V_K \cdot \phi \cdot T_S}{v \cdot T} \qquad (\text{s})$$

mit

V_k = Katalysatorvolumen (cm^3)
ϕ = Totvolumenbruchteil = o,5
T_s = Temperatur des Gases am Strömungsmesser (^oK)
T = Katalysatortemperatur (^oK)
v = Strömungsgeschwindigkeit des Gases (l/h)
Den Wert für $[HD]_\infty$ erhält man, wenn man aus den Gleichungen (4)

$$[H_2]_\infty = [H_2]_o - \tfrac{1}{2}[HD]_\infty$$

$$[D_2]_\infty = [D_2]_o - \tfrac{1}{2}[HD]_\infty$$

berechnet und mit

$$K = \frac{[HD]_\infty^2}{[H_2]_\infty [D_2]_\infty} \neq 4$$

kombiniert:

(9) $$[HD]_\infty = \frac{-K([H_2]_o + [D_2]_o)}{4-K} + \sqrt{\left\{\frac{K([H_2]_o+[D_2]_o)}{4-K}\right\}^2 + \frac{4K[H_2]_o[D_2]_o}{4-K}}$$

Gleichung (8) gilt jedoch für den H_2-D_2-Austausch nicht streng, da K bei tieferen Temperaturen auf Grund des relativ hohen Unterschiedes der Nullpunktsenergien von Wasserstoff und Deuterium stark vom statistisch geforderten Wert 4 abweicht, wie folgende Tabelle zeigt [12]:

Tabelle 1

T (^oK)	1oo	2oo	3oo	4oo	5oo
K	2,26	2,9o	3,27	3,48	3,62

Über die Rechnung von B o r e s k o v et al. [8] hinausgehend gelangt man unter der Berücksichtigung, daß $K \neq 4$ zu folgenden Ergebnissen:
Integration von Gleichung (6):
das Integral der Gleichung (6) ist ein Integral vom

Typ[3])

$$-\int_{[HD]_o}^{[HD]} \frac{dx}{ax^2+bx+c} = \int_{t_o}^{t} k\,dt$$

mit der Lösung

$$k\cdot\Delta t = \frac{1}{y}\ln\frac{1+\frac{2ax+b}{y}}{1-\frac{2ax+b}{y}}\Bigg|_{[HD]_o}^{[HD]}$$

bei $y = \sqrt{b^2-4ac} > o$

Auf Gleichung (6) angewendet ergibt sich

$$(1o)\qquad k_2 = RGK2 = \frac{1}{Z\,\Delta t}\ln\left\{\frac{\left(1+\frac{A[HD]+B}{Z}\right)\cdot\left(1-\frac{A[HD]_o+B}{Z}\right)}{\left(1-\frac{A[HD]+B}{Z}\right)\cdot\left(1+\frac{A[HD]_o+B}{Z}\right)}\right\}$$

mit

$Z = \sqrt{K^2/4 + (4-K)(K[HD]_\infty/2 + (1-K/4)[HD]_\infty^2)}$

$A = 2(1-K/4)$

$B = K/2$

Aus (3) ergibt sich weiterhin

$$(11)\qquad k_1 = RGK3 = RGK2\ K$$

Damit beschreibt RGK3 die Hin-, RGK2 die Rückreaktion. RGK1, RGK2, RGK3 sind bei Abwesenheit von kinetischen Isotopeneffekten molenbruchunabhängig, aber druckabhängig. Sie haben die Dimension einer Geschwindigkeit, nämlich s^{-1}. Da bei den Austauschversuchen die Oberfläche der Katalysatoren unbekannt war, geben diese Geschwindigkeitskonstanten keine spezifischen Aktivitäten wieder.

Zur Bestimmung der Druckabhängigkeit der Aktivitäten wird im Allgemeinen eine andere Geschwindigkeitskonstante benutzt:

$$(12)\qquad k_4 = \frac{RGK1\cdot p\cdot V_M}{O\cdot \underline{k}\cdot T}$$

mit

p = Druck in dyn cm^{-2}

O = Oberfläche (cm^2)

$\underline{k}$ = Boltzmannkonstante = 1,38 $1o^{-16}$ erg grd^{-1}

k_4 hat die Dimension einer Geschwindigkeit, nämlich Moleküle cm^{-2} s^{-1}. k_4 ist die Anzahl aller Elementarprozesse, unabhängig davon, ob ein HD-Molekül entsteht oder nicht. Der fehlende Wert für die Oberfläche wurde gleich 1 gesetzt, da bei der Bestimmung der Druckabhängigkeit nur die Werte eines Katalysators miteinander verglichen wurden. Zum Vergleich mit anderen Katalysatoren (s.S. 48) wurde die Oberfläche wie auf S. 7 beschrieben abgeschätzt.

Meist wird deshalb also bei der Diskussion der Druckabhängigkeit eine andere Geschwindigkeitskonstante verwendet, nämlich

$$RGK4 = k_4 \cdot 1o^{-14} \, O/V_k \qquad (\text{Moleküle } cm^{-3} \; s^{-1})$$

die sich in gleicher Weise bei Variation der Parameter ändert wie k_4.

Die Werte für RGK1 - 4 wurden mit Hilfe eines Programms (Fortran) ausgerechnet, das im Anhang wiedergegeben ist.

D. ERGEBNISSE

In diesem Abschnitt werden nur die experimentell erhaltenen Ergebnisse dargestellt, eine Deutung wird erst im Abschnitt E gegeben. Diese Anordnung ist sinnvoll, weil bei der Aufstellung des Mechanismus meist alle Ergebnisse gleichzeitig zu berücksichtigen sind, so daß die Diskussion einzelner Effekte unterbleiben kann.

I. H_2-D_2-Austausch

Um eine möglichst umfassende Aussage über den Mechanismus machen zu können, wurde die Kinetik des Austausches nach Gleichung (1) in Abhängigkeit folgender Parameter untersucht:

1. Temperatur (Aktivierungsenergie)
2. Druck
3. Zusammensetzung des Reaktionsgemisches (Isotopeneffekt)
4. Katalysatorgifte

a. Anwendung der verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten

Die im vorigen Abschnitt berechneten Geschwindigkeitskonstanten RGK1-4 dienen zur Charakterisierung der Aktivität eines Katalysators. Es hat sich aber gezeigt, daß es nicht notwendig ist, jede Geschwindigkeitskonstante gesondert in Abhängigkeit des untersuchten Parameters zu diskutieren. Da fast alle Autoren zur Charakterisierung der Aktivität beim H_2-D_2-Austausch die RGK1 benutzen, soll das auch hier geschehen. Die anderen Geschwindigkeitskonstanten werden dann diskutiert, wenn es sinnvoll ist.

b. Meßfehler, zeitliche Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeit, Reproduzierbarkeit

Bevor die erhaltenen experimentellen Ergebnisse aufgezählt werden, sollen einige Aussagen über ihre Zuverlässigkeit gemacht werden.

Die Ergebnisse aller Messungen zeigten, daß der maximale Fehler der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei der Einzelmessung etwa ± 7% betrug. Bei niederer Leistung (unter 760 Torr) war der Fehler höher, er betrug maximal ± 10%. Das rührte daher, daß die Strömungsgeschwindigkeit dann nicht mehr durch die Thermoschreiber geregelt werden konnte.

Eine befriedigende zeitliche Konstanz der RGK1 wurde erst erreicht, nachdem die Kühlfallen 5 (Abb. 1) eingebaut und ausgeheizt worden waren (s.S. 7)[2]. Die auf diese Weise behandelten Katalysatoren zeigten die höchste

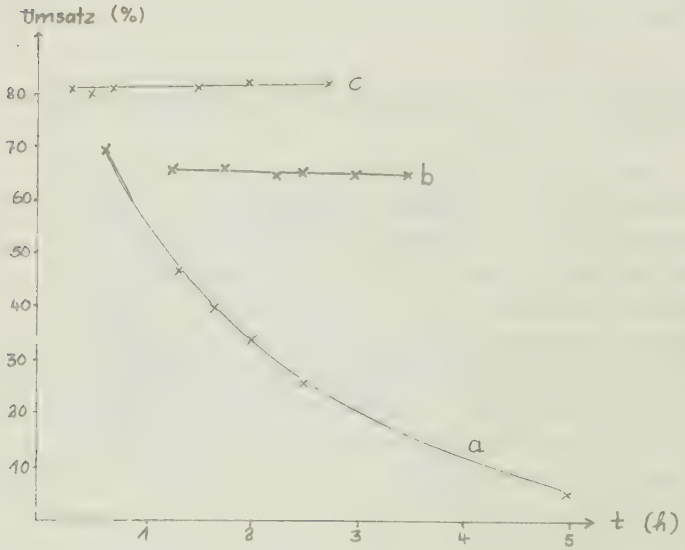


Abb. 5 Diagramm zur zeitlichen Konstanz der Aktivität bei unterschiedlicher Vorbehandlung

Aktivität , die sich auch über mehr als 1o Stunden nur bis zu 5% änderte. In Abb. 5 zeigt die Kurve a, daß bei nicht ausgeheizten und gekühlten Kühlfallen und Rohren die Aktivität im Laufe der Zeit stark abnimmt. Die Punkte der Geraden b und c wurden gemessen, nachdem die Kühlfallen am Katalysatorgefäß und deren Zuleitungen über Nacht ausgeheizt worden waren. Die Aktivität zeigt nur eine geringe Abhängigkeit von der Meßdauer. Eine Meßserie dauerte 3 - 8 Stunden, danach wurde der Katalysator wieder wie auf S. 7 beschrieben reduziert.

Die Reproduzierbarkeit der Aktivität hing von der Oberfläche des Katalysators ab. Abb. 6 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Aktivität eines Katalysators von o,2 g Fe_3O_4, der 4 d bei 35o und 1 d bei 4oo°C reduziert worden war. Nach der ersten Messung der Temperaturabhängigkeit der Aktivität (Punkte x) wurde er dreimal über Nacht wie auf S. 7 beschrieben bei 35o°C reduziert. Die erneute Messung (Punkte o) zeigt, daß die Reproduzierbarkeit innerhalb der Fehlergrenze sehr gut ist. Bei Katalysatoren, die bei höherer Temperatur gesintert worden waren und somit eine kleinere Oberfläche hatten, war die Reproduzierbarkeit nicht so gut. Bei den Kataly-

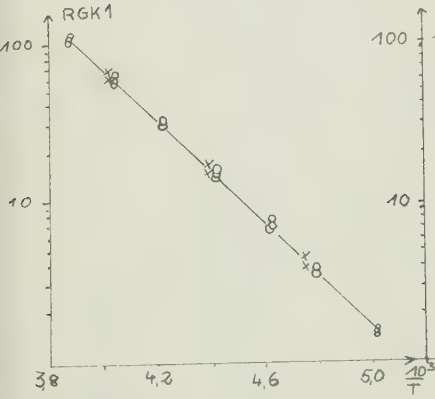


Abb. 6

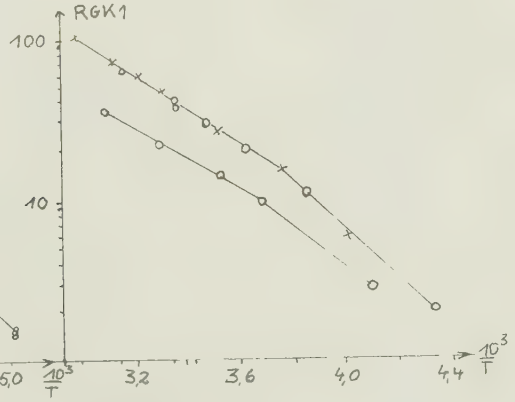


Abb. 8

Tabelle 2 : Aktivierungsenergien

Kat. Nr.	Einwaage (g Fe_3O_4)	untersuchter T - Bereich (^oK)	RGK1 (s^{-1}) bei 160	213	239	278	400 ^oK	A (kcal/Mol) im Bereich a	b	c	d	Knickpunkt bei (^oK)
1	0,2	192 - 270	-	5,5	36,2	-	-	-	7,43	-	-	260,260
2+)	0,2	239 - 324	-	-	3,7	22,5	-	-	7,06	4,35	-	265
3+)	0,2	234 - 403	-	-	1,1	7,6	145	-	7,24	4,32	8,05	265,[illegible]
4	1,5	154 - 213	0,12	5,6	-	-	-	3	7,25	-	-	180
5++)	0,2	230 - 340	-	-	3,2	23,2	-	-	7,25	4,63	-	260
6++)	0,2	250 - 324	-	-	-	12,5	-	-	-	4,17	-	270
7	0,3	137 - 220	0,06	1,5	-	-	-	1,5	(6,4)	-	-	1[illegible]

+) Bei den Katalysatoren 1-3 handelt es sich um den gleichen Katalysator in verschiedenen Sinterungszuständen (Erläuterung im Text)

++) 1 [illegible] bei 460 ^oC gesintert

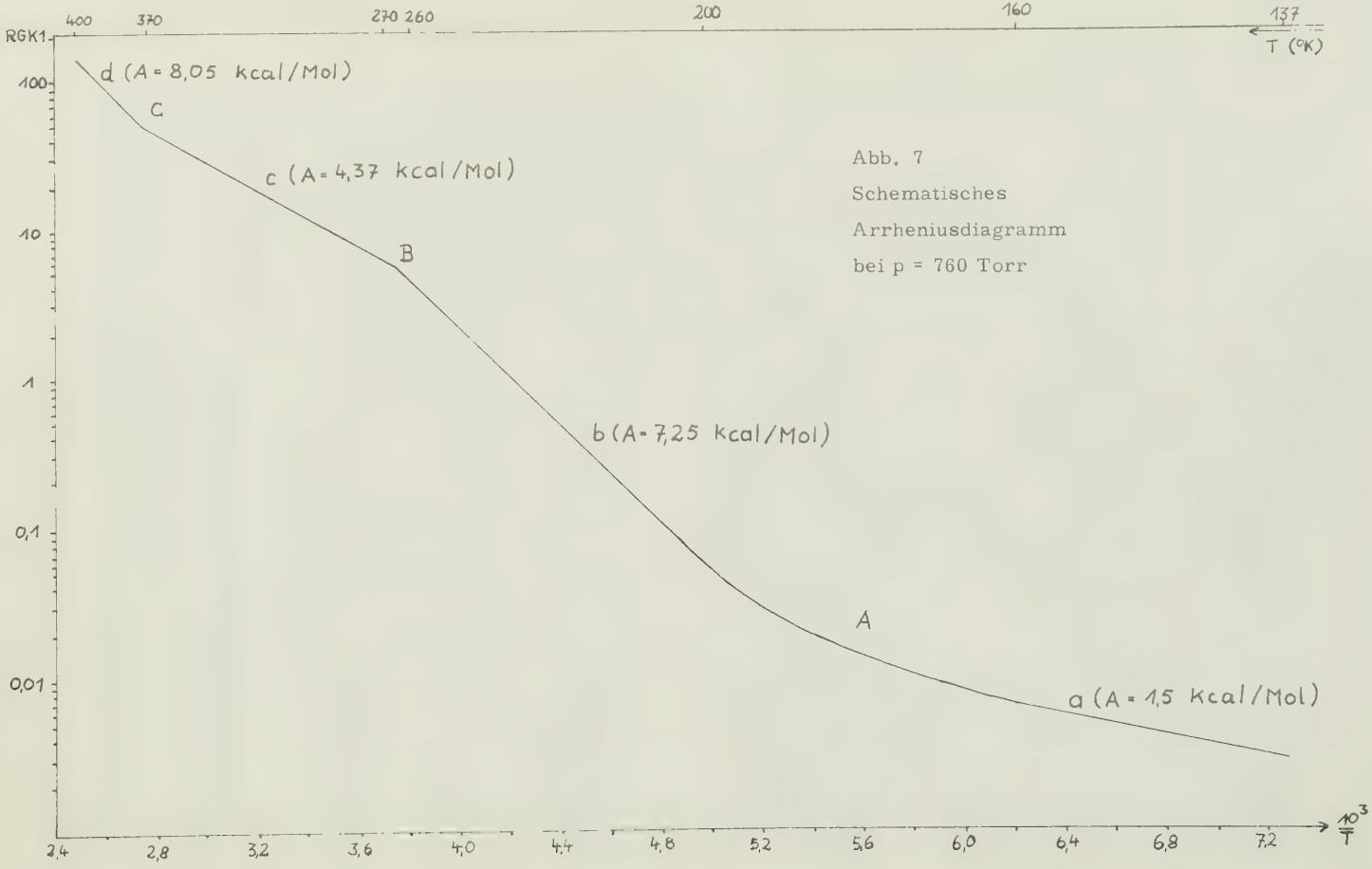


Abb. 7
Schematisches
Arrheniusdiagramm
bei p = 760 Torr

satoren mit der kleinsten spezifischen Oberfläche betrug die Abweichung der RGK1 maximal 3o%.

c. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur

Eine zusammenfassende schematische Darstellung aller Messungen der Abhängigkeit der RGK1 von der Temperatur im untersuchten Temperaturbereich zwischen 137 und 4oo°K bei 76o Torr zeigt die Abb. 7. Die in einem Arrheniusdiagramm gegen 1/T aufgetragene RGK1 zeigt einen komplizierten Verlauf mit drei Knickpunkten bei 15o -19o°K (A), 26o - 27o°K (B) und 36o - 37o°K (C). In den Bereichen zwischen den Knickpunkten ist die RGK1 eine geradlinige Funktion der inversen Temperatur. Die Ergebnisse der Untersuchungen an sieben Katalysatoren zur Temperaturabhängigkeit zeigt zusammenfassend die Tabelle 2. Dabei ergibt sich folgendes Bild:

1. Knickpunkte und Aktivierungsenergien

Wie Tabelle 2 zeigt, wurde Knickpunkt A zweimal nachgewiesen (Katalysator Nr. 4,7, Abb. 1o) und einmal angedeutet (Nr. 1); Knickpunkt B wurde viermal nachgewiesen (Katalysator Nr. 2,3,5,6, Abb.8,9), einmal angedeutet

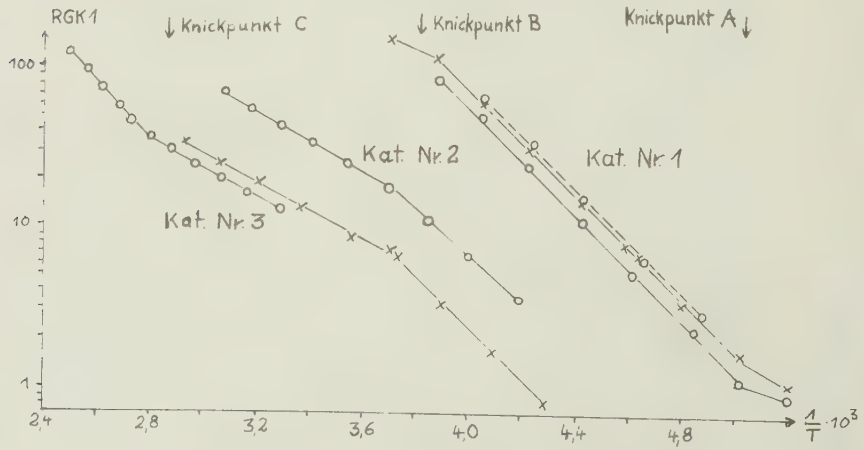


Abb. 9 —o— $[H_2]_o : [D_2]_o = 1 : 2{,}25$
—x— $[H_2]_o : [D_2]_o = 1 : 1$
—o— $[H_2]_o : [D_2]_o = 3 : 1$

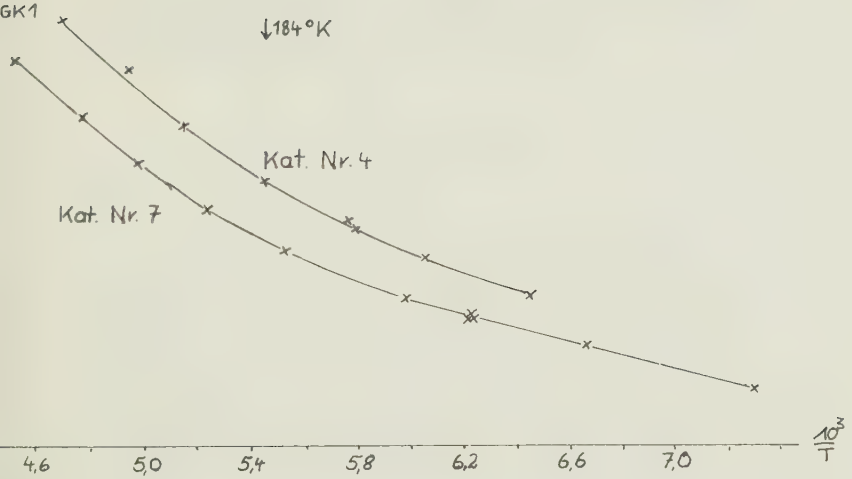


Abb. 10

(Nr. 1); Knickpunkt C wurde einmal nachgewiesen (Katalysator Nr. 3, Abb. 9). Keiner der untersuchten Katalysatoren zeigte ein von den angegebenen abweichendes Ergebnis, die Knickpunkte waren in jedem Fall vorhanden. Während Knickpunkte von der Art A und C schon häufiger bei kinetischen Messungen gefunden wurden, treten Knickpunkte wie B selten auf. Abb. 8 zeigt für Katalysator Nr. 6, daß es sich hier nicht um einen Hysteresiseffekt handelt, da sowohl zu hohen (o), als auch zu tieferen Temperaturen (x) fortschreitend die gleiche Kurve erhalten wurde.

Die gefundenen drei Knickpunkte teilen die Kurve RGK1 = f (1/T) in vier Bereiche a,b,c,d (Abb. 7) auf. Für diese Bereiche ergeben sich folgende nach der Arrhenius-Gleichung

$$k = k_o \exp(-A/RT) \qquad (13)$$

berechneten Aktivierungsenergien A:

Tabelle 3

Bereich	(kcal/Mol) A	Anzahl der Messungen	maximale Abweichung (kcal/Mol)
a	1,5	1	-
b	7,25	5	o,19
c	4,37	4	o,26
d	8,o5	1	-

Die maximale Abweichung betrug demnach 5%.

Um die Messungen bis zu Temperaturen über 27o°K ausdehnen zu können, mußten die Oberflächen der Katalysatoren durch Sintern verkleinert werden. Wie in Tab. 2 schon angedeutet, handelt es sich bei den Katalysatoren Nr. 1 - 3 um den gleichen Katalysator in verschiedenen Sinterungsstadien: Nr. 1 - ungesintert, Nr. 2 - 3d bei 46o°C im Wasserstoffstrom gesintert, Nr. 3 - 3d bei 48o°C im Wasserstoffstrom gesintert. Die Ergebnisse an den Katalysatoren Nr. 2,3,5 lassen erkennen, daß die Aktivierungsenergien unabhängig vom Sinterungsgrad sind. Abb. 9 zeigt, daß auch Knickpunkt B bei Katalysatoren mit verschiedenem Sinterungsgrad (verschiedener Aktivität) an der gleichen Stelle bleibt. Diese Tatsache wird später bei der Frage des Einflusses von Transportvorgängen von Wichtigkeit sein.

2. Abhängigkeit der Aktiviernugsenergie vom Ausgangsgemisch

Wie auf S. 32 bei der experimentellen Behandlung der Isotopeneffekte noch ausführlich dargelegt werden wird, ist die RGK1 bei konstantem Druck und konstanter Temperatur von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches abhängig. Es wurde weiter untersucht, ob die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches auch die Temperaturabhängigkeit der RGK1 beeinflußt. Abb. 9 zeigt die Arrhenius-Diagramme für die Katalysatoren Nr. 1 und 3 für verschiedene Mischungsverhältnisse $[H_2]_o : [D_2]_o$. Es zeigt sich, daß

zwar die RGK1 unterschiedlich sind, daß aber die Aktivierungsenergien im Bereich b und c unabhängig von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches sind, wie die nachstehende Tabelle zeigt:

Tabelle 4

Katalysator Nr.	Bereich	H_2O : D_2O	Akt.-En.- (kcal/Mol)
1	b	3:1	7,38
	b	1:1	7,43
	b	1:2,25	7,3o
3	c	3:1	4,27
	c	1:1	4,32

3. RGK4 in Abhängigkeit von der Temperatur

Benutzt man statt RGK1 RGK4, so findet man Aktivierungsenergien, die um etwa 11% niedriger liegen (Abb.11),

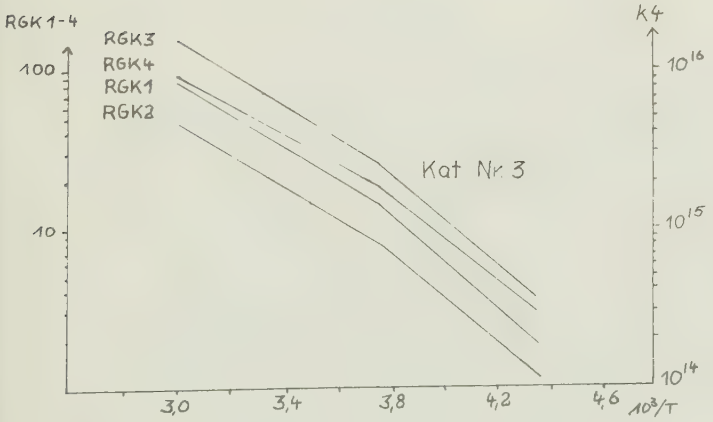


Abb. 11

wie folgender Vergleich für Katalysator Nr. 3 zeigt:

Tabelle 5
Akt.-En. (kcal/Mol) für Bereich

	b	c
RGK1	7,24	4,32
RGK4	6,43	3,83

4. RGK2 und RGK3

Trägt man log RGK2 bzw. log RGK3 gegen 1/T auf, so erhält man Aktivierungsenergien, die sich nur wenig von denen für RGK1 unterscheiden; dagegen sind die Frequenzfaktoren verschieden (Abb. 11). Da RGK2 die Rück-, RGK1 die Hinreaktion beschreibt, ergibt sich mit Hilfe der aus ihrer Temperaturabhängigkeit bestimmten Aktivierungsenergie nach der Gleichung

(14) $$A_{hin} - A_{rück} = \Delta H_{exp}$$

die Reaktionswärme der Reaktion (1).
Im Vergleich mit dem nach

(15) $$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_{theor}}{RT^2}$$

berechneten theoretischen Wert für die Reaktionswärme können die so gewonnenen experimentellen Reaktionswärmen zur Abschätzung der Genauigkeit der Messungen dienen.

Tabelle 6

Kat. Nr.	Temp.-Bereich (°K)	A_{hin}	$A_{rück}$	ΔH_{exp} (kcal/Mol)	ΔH_{theor}
1	2oo-27o	7,61	7,49	o,13	o,143
3	2oo-27o	7,89	7,82	o,o7	o,143
	27o-37o	4,36	4,21	o,15	o,15o
	37o-4o3	8,o5	7,87	o,18	o,161
4	2oo-27o	6,98	7,o2	-o,o4	o,143
7	137-161	1,26	1,17	o,o9	o,1o8

Man trägt also die RGK2 und RGK3 unabhängig voneinander als Funktion der reziproken Temperatur auf, bestimmt ihre Aktivierungsenergien und vergleicht die Reaktionswärmen miteinander, wie Tabelle 6 zeigt. In Anbetracht der niedrigen Wärmetönung ist die Übereinstimmung von ΔH_{exp} und ΔH_{theor} befriedigend.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Verwendung von RGK2, RGK3 oder RGK4 anstelle von RGK1 bei der Temperaturabhängigkeit keine wesentlich neuen Gesichtspunkte ergibt, so daß bei der Diskussion nur von der RGK1 die Rede sein wird.

d. Die Abhängigkeit der RGK4 vom Druck

Zur Darstellung der Abhängigkeit der Aktivität vom Druck dagegen verwendet man nur die RGK4. Das hat folgenden Grund: Wenn Adsorptionsgleichgewicht herrscht, läßt sich die Druckabhängigkeit oft unter Verwendung der Adsorptionsgleichung von L a n g m u i r (16) oder F r e u n d l i c h (17) folgendermaßen darstellen:

$$(16) \qquad RGK4 = \frac{k_\infty \cdot p}{1+k_\infty \cdot p}$$

$$(17) \qquad RGK4 = \text{const.} \cdot p^n, \quad (o \leq n \leq 1)$$

Die Ergebnisse der im Temperaturbereich von 137,2 - 3o7,o°K untersuchten Druckabhängigkeit zeigen die Abb. 12 - 14. Alle Experimente zeigen eine stetige Zunahme der RGK4 mit dem Druck.

Abb, 15 zeigt einen Vergleich der Kurvenformen. Zu diesem Zweck wurden die Kurven aus Abb. 12 - 14 normiert, d. h. der Wert von RGK4 (76o Torr) wurde jeweils gleich 1 gesetzt. Man sieht, daß im Bereich c+) (282 und 3o7°K) die Kurvenform gleichbleibt, sich im Bereich b (2o4,2 - 257,o°K, die Kurven bei 236,5 und 228,8°K

+) Zu den einzelnen Bereichen vgl. S.22 und Abb. 7

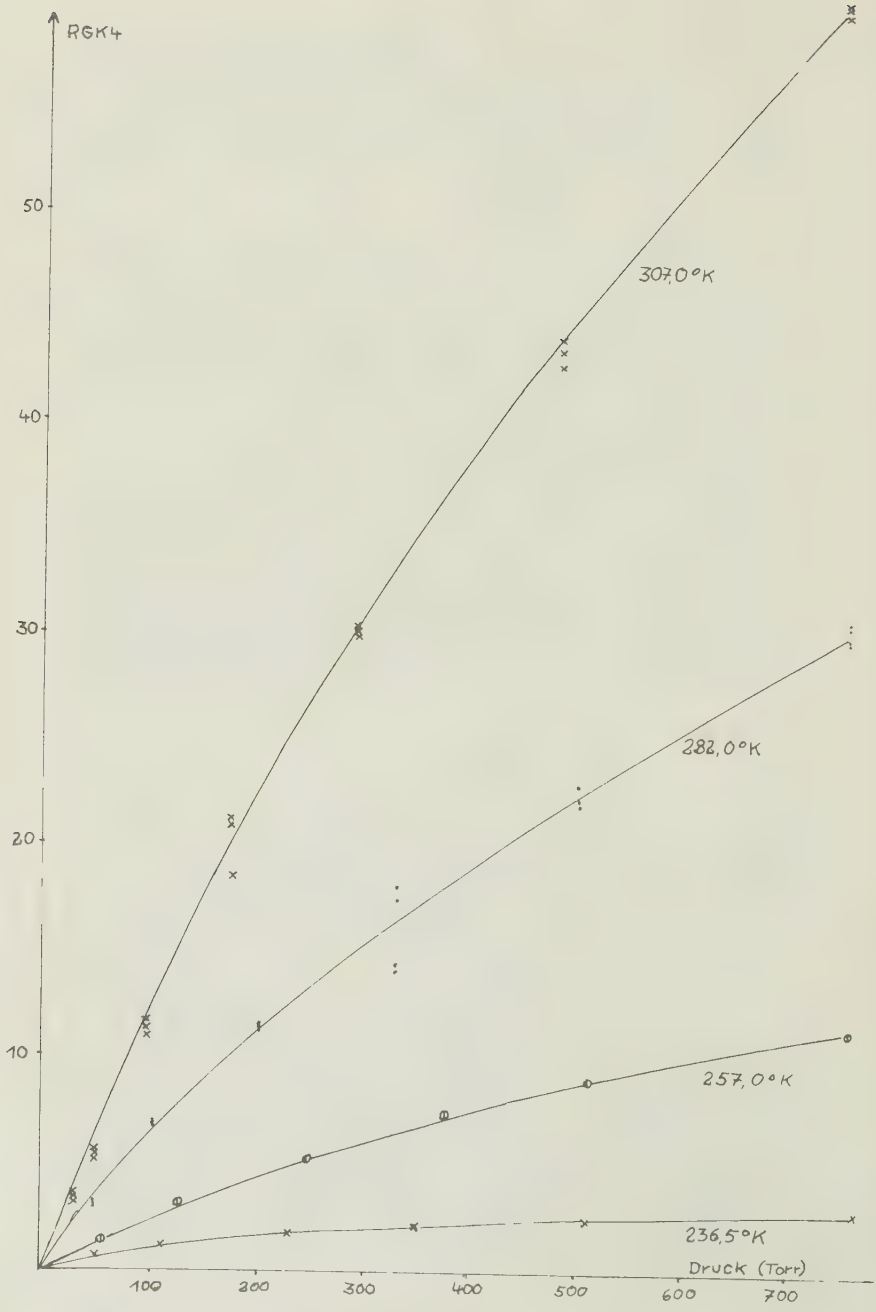


Abb. 12 Druckabhängigkeit

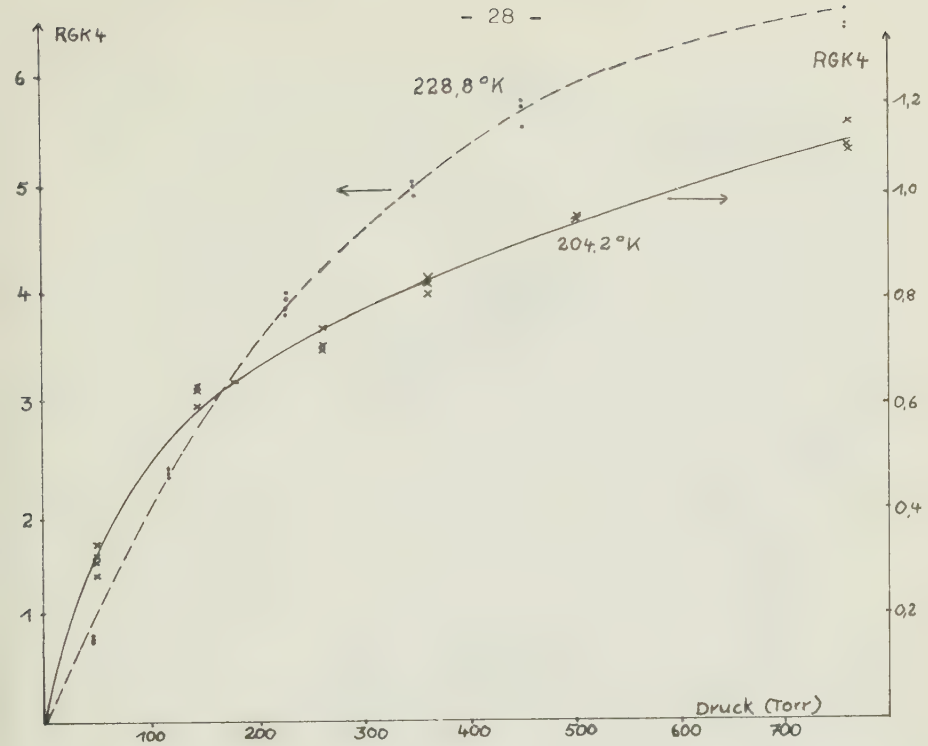


Abb. 13

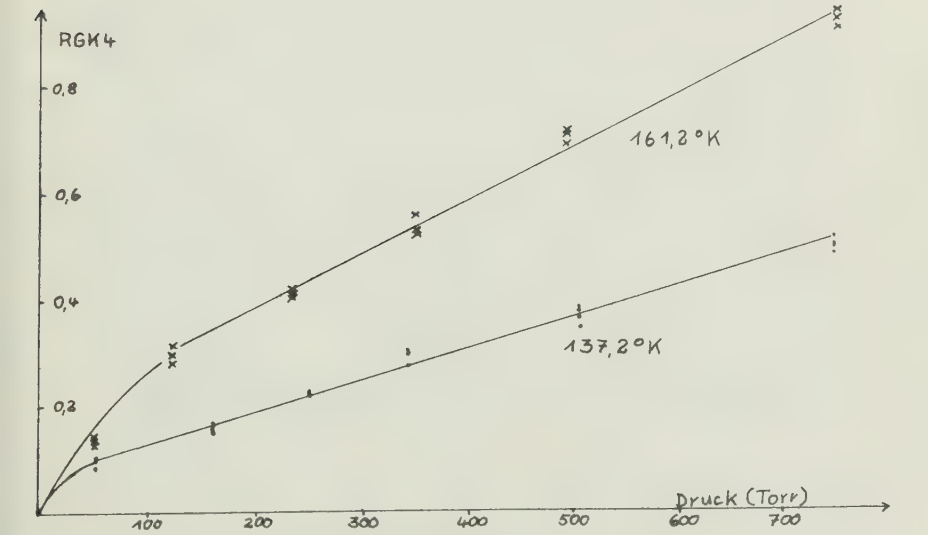


Abb. 14 Druckabhängigkeiten

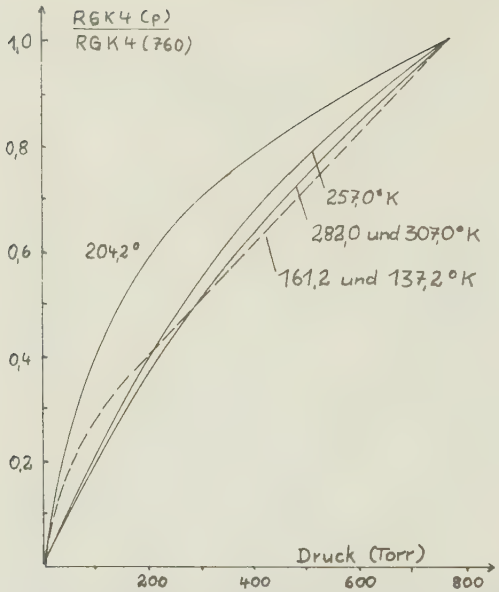


Abb. 15 Normierung der Druckabhängigkeit

sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen worden) jedoch mit sinkender Temperatur unter Zunahme der Krümmung ändert und im Bereich a (137,2 und 161,1°K) wieder gleichbleibt. Dabei ist zu sehen, daß die Kurven in den Bereichen über 2oo°K sich qualitativ von denen unter 2oo°K unterscheiden. Während oberhalb 2oo°K (Knickpunkt A, Abb. 7) die RGK4 nichtlinear mit dem Druck zunimmt, zerfällt die Kurve RGK4 = f(p) unterhalb 2oo°K in zwei Bereiche: einen nichtlinearen Anstieg bis 2oo Torr und einen linearen Anstieg von 2oo - 76o Torr. Die experimentell erhaltenen Druckabhängigkeiten lassen sich nicht mit Gleichung (16) und nur annähernd mit Gleichung (17) beschreiben (Abb. 16). Die so errechneten Exponenten n der Gleichung nach F r e u n d l i c h sind im Tem-

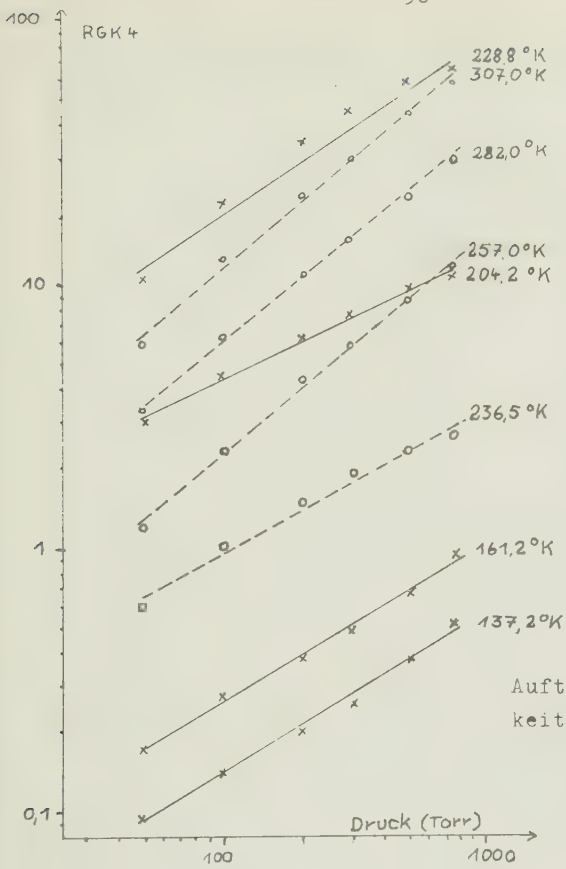


Abb. 16 ---Kat. von o,2 g
——Kat. von 1,5 g

Auftragung der Druckabhängigkeit nach F r e u n d l i c h

peraturbereich b temperaturabhängig, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 7

Temperatur (°K)	n	Fehler (%)
3o7,o	o,86	9
282,o	o,8o	6
257,o	o,83	8
236,5	o,57	9
228,8	o,65	12
2o4,2	o,47	6
161,2	o,61	7
137,2	o,64	6

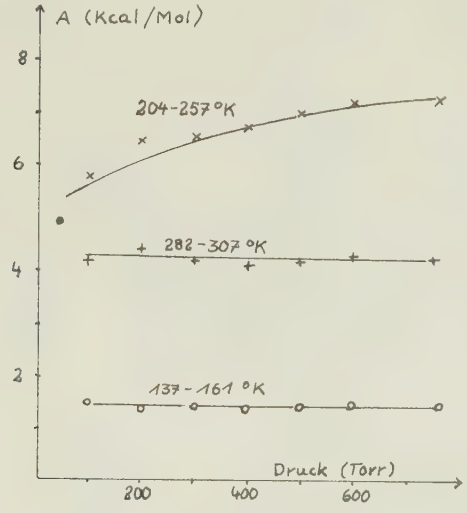


Abb. 17 Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Druck

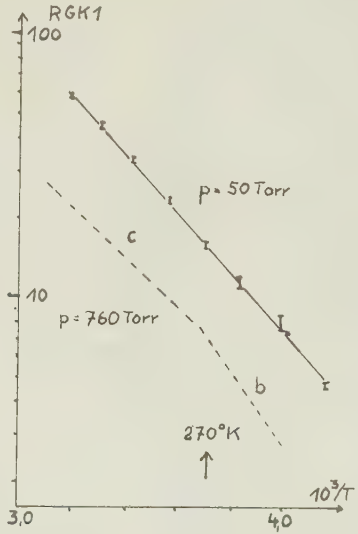


Abb. 18 Abhängigkeit der Arrhenius-Geraden vom Druck

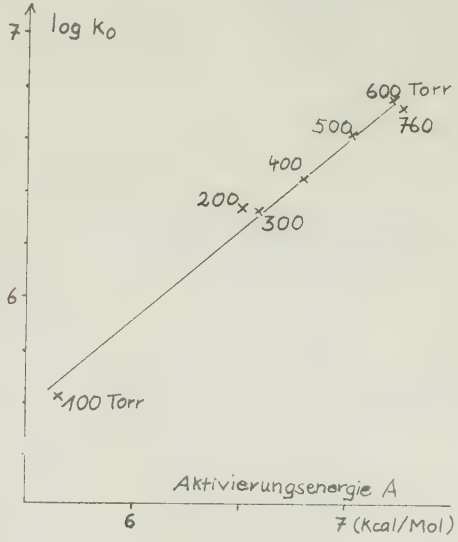


Abb. 19 Zum Kompensationseffekt

Die Temperaturabhängigkeit von n im Bereich b ist ein anderer Ausdruck dafür, daß sich dort die Kurvenform ändert.

e. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Druck

Aus der Tatsache, daß die Kurvenform in den Bereichen a und c gleichbleibt, sich jedoch im Bereich b ändert, ergibt sich, daß die Aktivierungsenergie im Bereich b vom Druck abhängig ist (Abb. 17). Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie bei verschiedenen Drucken wurden aus den RGK4 die RGK1 berechnet. Weil die Versuche an zwei verschiedenen Katalysatoren vorgenommen worden waren und weil auch die Ergebnisse am kleineren Katalysator nicht genau genug reproduzierbar waren, wurden die Ergebnisse normiert. Dabei wurde so vorgegangen, daß die Werte beim Druck p = 760 Torr in den jeweiligen Temperaturbereichen auf die in Tabelle 3 angegebenen Mittelwerte der Aktivierungsenergien abgestimmt wurden. Die Ergebnisse zeigt Abb. 17. Es ist zu ersehen, daß die Aktivierungsenergie im Bereich b mit abnehmendem Druck abnimmt, in den anderen Bereichen dagegen konstant bleibt. Zur Überprüfung dieses Befundes wurde die Temperaturabhängigkeit der RGK1 in der Nähe des Knickpunktes B bei einem Druck von 50 Torr gemessen. Abb. 18 zeigt, daß die Aktivierungsenergie von b sich der von c nähert, sie beträgt 4,9 kcal/Mol im gesamten Temperaturbereich.

Trägt man log k_o aus Gleichung (13) gegen die Aktivierungsenergie bei den verschiedenen Drucken für den Bereich b auf, so ergibt sich eine geradlinige Beziehung. Das zeigt, daß hier ein Kompensationseffekt vorliegt. (Abb. 19)

f. Die Abhängigkeit der RGK1 von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches

Trägt man RGK1 als Funktion des Deuteriumgehaltes des Reaktionsgemisches auf, so findet man die in Abb. 20-25

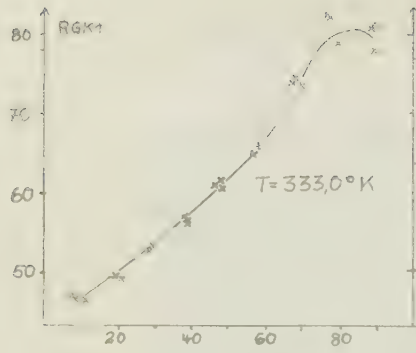


Abb. 2o (o,24 g)

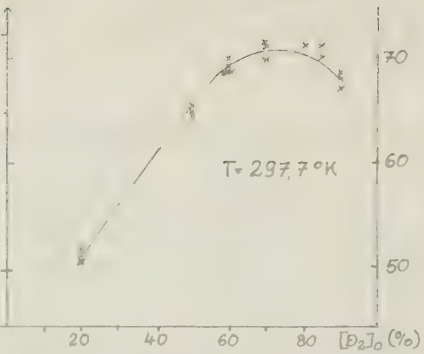


Abb. 21 (o,2o g)

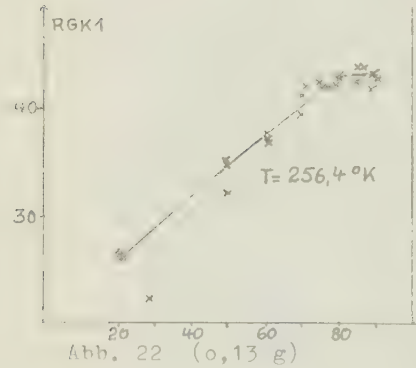


Abb. 22 (o,13 g)

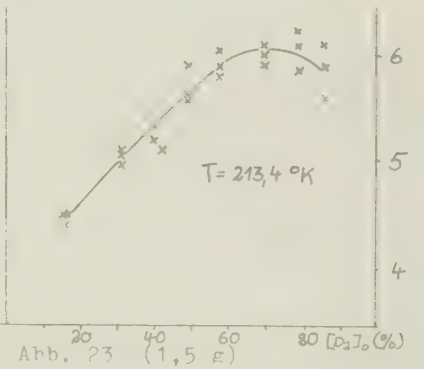


Abb. 23 (1,5 g)

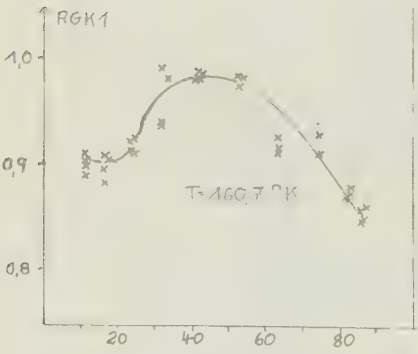


Abb. 24 (o,9o g)

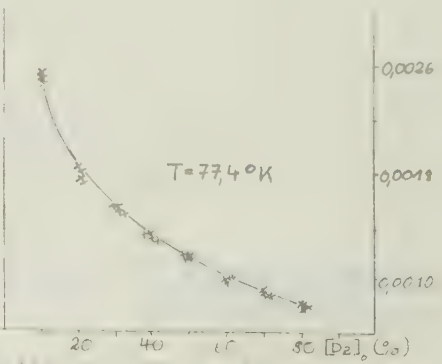


Abb. 5 (2o,o g)

Abb. 2o - 25 Isotopeneffekt

gezeigten Kurven bei den jeweils angegebenen Temperaturen. Man sieht, daß die Kurven in den Temperaturbereichen b und c einander ähnlich sind (Abb. 2o -23), während sie sich von denen im Bereich a deutlich unterscheiden (Abb. 24 -25). Für die Bereiche b und c findet man ein Maximum bei etwa 7o - 8o% Deuterium im Ausgangsgemisch. Eine Temperaturabhängigkeit der Lage des Maximums sowie der relativen Größe des Isotopeneffekts läßt sich nicht feststellen, wie auch aus Abb. 9 hervorgeht. Eine solche Abhängigkeit würde dazu führen, daß die Aktivierungsenergie von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches abhängig ist. Im Bereich a dagegen zeigt Abb. 25, daß die RGK1 mit zunehmendem Deuteriumgehalt in der Gasphase stetig fällt. Der Isotopeneffekt übertrifft den in den Bereichen b und c gefundenen bei weitem. Abb. 24 zeigt noch ein Maximum, dieses läßt sich auf zweierlei Arten erklären:

1. Abb. 24 zeigt eine Überlagerung der Isotopeneffekte in den Bereichen a und b, das heißt ist eine Kombination aus den Abb. 23 und 24. Dafür spricht, daß die Temperatur (16o,7°K) noch im Bereich des Knickpunktes A liegt und daß das Maximum relativ flach ist.
2. Das Maximum verschiebt sich mit sinkender Temperatur von 7o - 8o% Deuterium zu Werten unterhalb 1o%.

g. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Vergiftung des Katalysators

Wie allgemein bekannt ist, kann durch fest adsorbierte Substanzen ein Katalysator vergiftet, d. h. in seiner Wirkung beeinträchtigt werden. Untersuchungen an kontrolliert vergifteten Katalysatoren können oft Einblicke in den Mechanismus der Reaktion oder die Beschaffenheit der Oberfläche geben.

1. Vergiftung durch bei hohen Temperaturen adsorbierten Wasserstoff

Eine Vergiftung, d. h. eine Verminderung der Aktivität durch bei hohen Temperaturen (T > 4oo°K) adsorbierten

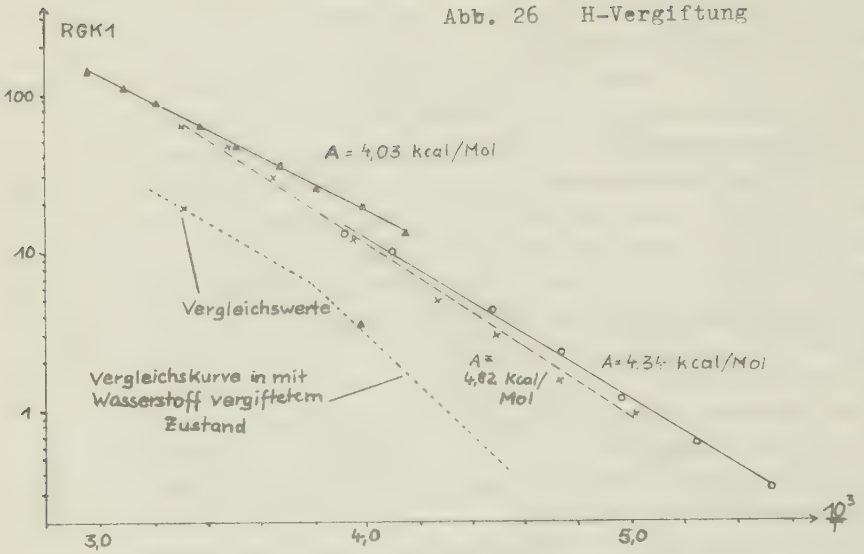


Abb. 26 H-Vergiftung

Wasserstoff konnte folgendermaßen festgestellt werden: Bei einigen Experimenten wurde im Gegensatz zu den bisher besprochenen Versuchen der Katalysator nicht in Wasserstoff abgekühlt, sondern bei 35o - 4oo°C (623 - 673°K) 1o - 15 Minuten lang im Vakuum bei einem Druck $p \approx 1o^{-4}$ Torr abgepumpt oder eine Stunde lang bei den gleichen Temperaturen mit reinem Helium durchspült (die Wirkung war die gleiche), danach im Vakuum bzw. im Heliumstrom auf die Versuchstemperatur abgekühlt. Dabei zeigte sich sowohl bei 3oo°K als auch bei 77°K ein Aktivitätsanstieg (um etwa das 5-bzw. 3o-fache). Diese Vorbehandlung beeinflußte jedoch nicht nur die Aktivität, sondern auch die Aktivierungsenergie. Wie Abb. 26 zeigt, ist an Katalysatoren, die nicht mit Wasserstoff vergiftet waren, der Knickpunkt B nicht mehr vorhanden. Im Bereich von 18o - 35o°K zeigten die Katalysatoren eine Aktivierungsenergie von 4,o ÷ 4,8 kcal/Mol. Die Unterschiede in den so gemessenen Aktivierungsenergien sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß nicht der ge-

samte vergiftende Wasserstoff entfernt worden war.

2. Vergiftung durch Schwefelwasserstoff und Thiophen

Die mit Schwefelwasserstoff und Thiophen vergifteten Katalysatoren wurden von Herrn G. Z i m m e r m a n n [13] auf folgende Weise hergestellt+):

α)Der wie vorher beschrieben reduzierte Katalysator wurde bei -130°C mit einem Gemisch von Stickstoff

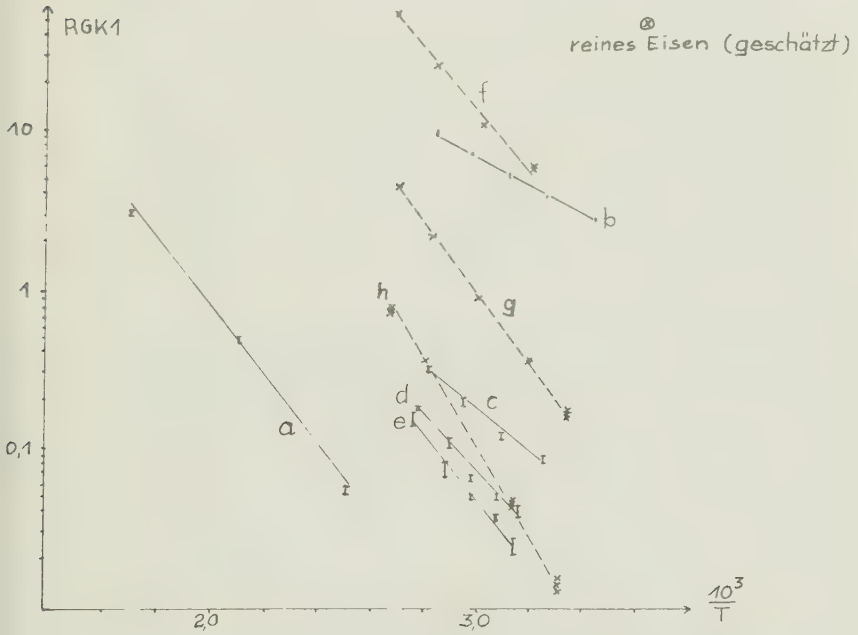


Abb. 27 S-Vergiftung (Erläuterung im Text)

und Wasserstoff, das o,1 Vol% H_2S enthielt, vergiftet

+) Herrn G. Zimmermann möchte ich für die Überlassung der Katalysatoren herzlich danken.

und dann auf 400°C erwärmt (Katalysator KS1). Er produzierte dann kein Ammoniak aus den Elementen mehr (eingesetzte Menge G = 1,05 g).

β) Über den reduzierten Katalysator wurde bei Zimmertemperatur eine halbe Stunde lang unter Umschütteln ein Gasstrom aus Stickstoff und Wasserstoff mit einem Gehalt von 1,6 ppm H_2S geleitet und der Katalysator dann auf 400°C erwärmt (Katalysator KS2). Er hatte dann für die Ammoniaksynthese etwa 62% seiner Aktivität eingebüßt (G = 0,17 g).

γ) Der reduzierte Katalysator wurde bei -78°C mit Thiophen gesättigt, das überschüssige Thiophen in dem Stickstoff-Wasserstoff-Strom heruntergespült und der Katalysator auf 400°C erhitzt (KT). Der Katalysator hatte dann 95% seiner Aktivität für die Ammoniaksynthese verloren (G = 0,14 g).

Die Katalysatoren wurden nach ihrer Darstellung in die Apparatur (Abb. 1) eingebaut, wobei nicht zu vermeiden war, daß sie mit Luft in Berührung kamen und noch einmal reduziert werden mußten. Diese temporäre Vergiftung mit Luft hatte wahrscheinlich keinen Einfluß auf die Meßergebnisse, wie temporäre Sauerstoffvergiftung an reinen Katalysatoren beim H_2-D_2-Austausch und an mit H_2S vergifteten Katalysatoren bei der Ammoniaksynthese(G. Z i m m e r m a n n) zeigten.

Abb. 27 zeigt die mit diesen Katalysatoren erhaltenen Ergebnisse. Die Arrheniusgeraden haben die in Tabelle 9 gezeigten Bedeutungen.

Wie der Vergleich mit den Katalysatoren aus reinem Eisen zeigt, wird durch adsorbierten Schwefel die Aktivität des Katalysators stark vermindert. Gleichzeitig erhöht sich sowohl bei KS2 als auch KT die Aktivierungsenergie mit der Reduktionstemperatur. Während aber bei KS2 nach der Reduktion bei 350°C die Aktivierungsenergie gleich derdes reinen Eisens ist (4,33 kcal/Mol) und mit

wachsender Reduktionstemperatur sich der des vollständig mit H_2S vergifteten Katalysators nähert (1o,6 kcal/Mol), liegen die Aktivierungsenergien für KT bei vergleichbarer Behandlung höher und gehen über die Aktivierungsenergie des KS1 hinaus.

Tabelle 8

Gerade in Abb.	Reduktionsbedingungen	Kat.	Akt.-En. (kcal/Mol)	RGK1 bei 333°K
27				
a	24 h bei 4oo°C	KS1	1o,6	o,oo5
b	14 h bei 35o°C	KS2	4,33	7,8
c	wie b,+ 14 h bei 41o°C	KS2	6,5	o,18
d	wie c,+ 14 h bei 43o°C	KS2	8,2	o,o7
e	wie d,+ 14 h bei 46o°C	KS2	1o,o	o,o45
f	48 h bei 37o°C	KT	8,9	15
g	wie f,+ 14 h bei 425°C	KT	1o,1	1,1
h	wie g,+ 14 h bei 46o°C	KT	12,6	o,11

Durch die Sinterung bei 46o°C verlieren die Katalysatoren mehr als 99% ihrer Aktivität.

II. Adsorptionsversuche

Um Anhaltspunkte über die Art der Wasserstoffadsorption zu bekommen, wurden Adsorptionsmessungen durchgeführt. Für die Postulierung eines Mechanismus des H_2-D_2-Austausches war aufzuklären, ob Wasserstoff und Deuterium gleichartig adsorbiert werden, ob sie in verschiedenen Adsorptionszuständen vorliegen und ob diese verschiedenen Adsorptionszustände miteinander in Wechselwirkung treten können.

a. Vergleich der Adsorption von Wasserstoff und Deuterium

Um zu unterscheiden, ob Wasserstoff und Deuterium gleich stark adsorbiert werden, wurde ihre adsorbierte Menge unter gleichen Bedingungen gemessen. Die Ergebnisse zeigt die nachstehende Tabelle:

Tabelle 9 : Vergleichende Adsorption von Wasserstoff und Deuterium

Katalysatormenge (g Fe_3O_4)	T (°K)	p (Torr)	ads. Vol. (cm^3 NTP)	Gas	
23,0+)	77	401	0,84	D	gesintert
		400	0,85	H	
	213	396	0,70	D	
		398	0,72	H	
23,0	296	385	1,13	H	ungesintert
		384	1,13	D	
58,7	296	304	2,47	H	
		291	2,29	D	

+) Gesamtoberfläche = 2,30 m^2 (BET-Messung mit Krypton)

Die Experimente zeigen, daß beide Gase bei 77, 213 und 296°K (Temperaturbereiche a,b,c, Abb. 7) gleich stark adsorbiert werden. Die Adsorption ging bei allen Temperaturen sehr schnell vor sich und war in weniger als 30 s beendet.

b. Typen der Adsorption

Zur Frage, ob der gesamte Wasserstoff gleichartig adsorbiert ist, oder ob es sich um mehrere Typen handelt, wurden die folgenden Versuche ausgeführt:

Bei einer Meßtemperatur T wurde die adsorbierte Menge V_a bei einem bestimmten Druck p gemessen, wie auf S. 9 beschrieben ist. Dann wurde der Versuch wiederholt, dabei aber der Katalysator nicht bei 4oo°C, sondern bei der Temperatur der Messung evakuiert, dann wurde das adsorbierte Volumen unter gleichen Bedingungen als V_b noch einmal gemessen.

Diese Versuche sind in Tabelle 1o zusammengestellt:

Tabelle 1o

Nr.	Kat.-menge (g)	T (°K)	p (Torr)	Gas	Abpump-zeit (min)	V_a (cm³ NTP)	V_b	$\frac{1oo\ V_b}{V_a}$
1	21,3	298	38o	H	2o	1,33	o,37	28
2					7o	1,33	o,37	28
3		25o	39o	H	3o	1,38	o,31	22
4	29,9	325	33o	H	6o	1,85	o,58	31
5					2o	1,85	o,55	3o
6	58,7	3o6	3oo	D	3o	2,29	o,7o	31
7			32o	D	3o	2,12	o,74	35
8	23,o	296	395	H	3o	1,13	o,42	37
9				D	3o	1,13	o,41	36
1o		77	398	H	3o	1,31	o,17	13
11					8o	1,31	o,4o	31

Wie die Versuche zeigen, ist etwa $V_b/V_a = 1/3$ des adsorbierten Wasserstoffs oder Deuteriums bei Zimmertemperatur abpumpbar. Versuche 1,2 und 4,5 zeigen, daß bei längerer Abpumpzeit die abgepumpte Menge sich oberhalb ca. 26o°K nicht ändert. Versuche 3,1o und 11 zeigen aber, daß bei tiefen Temperaturen der leicht abpumpbare Wasserstoff nur bei langen Abpumpzeiten vollständig ent-

fernt werden kann.

Demnach dürften an Eisen mindestens 2 Typen von Wasserstoff (I und II) adsorbiert sein. Typ I soll der fester adsorbierte Wasserstoff genannt werden.

c. Belegungsdichte des Wasserstoffs auf Eisen

Ein Katalysator von G = 23,025 g Fe_3O_4 (18,06 g Fe), der bei 77,4°K 0,84 cm^3 ($2,25 \cdot 10^{19}$ Moleküle) und bei 213°K 0,71 cm^3 NTP ($1,90 \cdot 10^{19}$ Moleküle) Wasserstoff adsorbierte (s. Tabelle 9), hatte nach einer BET-Messung eine Gesamtoberfläche von 2,30 m^2. S c h o l t e n et al. [77] berechneten, daß die Oberflächendichte von Eisenatomen pro cm^2 an

(111)-Flächen = $0,7 \cdot 10^{15}$ +),
(211)-Flächen = $1,0 \cdot 10^{15}$,
(100)-Flächen = $1,2 \cdot 10^{15}$,
(110)-Flächen = $1,7 \cdot 10^{15}$

beträgt, im Mittel über alle Flächen ergeben sich etwa $1,2\ 10^{15}$ Eisenatome pro cm^2, was $2,75 \cdot 10^{19}$ Eisenatomen auf der Gesamtoberfläche des Katalysators entspricht. Als Extremwerte erhält man $1,6\ 10^{19}$ (falls die Oberfläche nur aus 111-Flächen besteht) bzw. $3,9 \cdot 10^{19}$ Eisenatome auf der Gesamtoberfläche (falls die Oberfläche nur aus 110-Flächen besteht). Vergleicht man das mit den oben angegebenen adsorbierten Mengen, so entspricht das einer Belegungsdichte von 1,38 ± 0,40 Wasserstoffatomen pro Eisenatom an der Oberfläche bei 213°K und 1,63 ± 0,54 Wasserstoffatomen pro Eisenatom bei 77°K. Danach entfällt bei 213°K (wo physikalische Adsorption nur noch sehr gering sein sollte) mehr als ein adsorbiertes Wasserstoffatom auf ein Eisenatom auf der Oberfläche. Das läßt mehrere Deutungen zu:

+) Bei dieser rauhen Fläche sind nur die Atome der obersten kristallographischen Fläche berücksichtigt.

1. An einem Eisenatom befinden sich mehrere adsorbierte Wasserstoffatome in gleichen oder verschiedenen energetischen Zuständen.
2. Wasserstoff wird molekular adsorbiert.

Beide Deutungen schließen einander nicht aus.

Die Annahme, daß der überschüssige Wasserstoff im Eisen gelöst sein könnte, trifft nach H e u m a n n und P r i m a s [78] nicht zu. Nach ihren Messungen können sich in 18 g Eisen nur o,o1 cm^3 Wasserstoff lösen (bei T = 323°K und p = 76o Torr).

d. Austausch von adsorbiertem Deuterium des Typs I mit Wasserstoff aus der Gasphase

Für die nachfolgende Klärung des Mechanismus des H_2-D_2-Austausches wird die Frage von Bedeutung sein, ob die im Abschnitt b festgestellten Typen des adsorbierten Wasserstoffs miteinander in Wechselwirkung treten können. Um dies zu klären, wurde bei Zimmertemperatur Deuterium adsorbiert, Typ II darauf durch Evakuieren entfernt (s.S.4o), der Katalysator auf die gewünschte Temperatur gebracht und etwa die gleiche Menge Wasserstoff, die dem adsorbierten Deuterium entsprach auf den Katalysator gegeben. Durch Heben und Senken des Quecksilberniveaus in Bürette E (Abb. 4) wurde das Gas 5 min gut durchmischt und darauf eine Probe analysiert. Diese Austauschergebnisse zeigt die folgende Tabelle:

Tabelle 11

T (°K)	% D in der Gasphase	Austausch
77	3	keiner
213	25	unvollständig
296	5o	vollständig

Das Gemisch in der Gasphase befand sich immer im thermodynamischen Gleichgewicht nach Gleichung (1).

E. DISKUSSION

I. Austauschergebnisse an den Metallen der 4.-8. Nebengruppe des Periodensystems (aus der Literatur)

Vor der Diskussion über die möglichen Mechanismen des H_2-D_2-Austausches an Eisen sollen die hier vorliegenden Ergebnisse mit den Arbeiten anderer Autoren verglichen werden. Zum Vergleich werden jedoch nicht nur die in der Literatur angegebenen Versuche des H_2-D_2-Austausches an Eisen diskutiert, sondern auch noch die verfügbaren Ergebnisse der H_2-D_2-Austauschversuche und der Parawasserstoffumwandlung an anderen Metallen der 4.-8. Nebengruppe herangezogen. Das hat folgende Gründe:

1. Messungen des H_2-D_2-Austausches an Eisen sind bisher nur wenig gemacht worden. Diese Messungen wurden außerdem an Eisen in verschiedenen Formen durchgeführt und sind daher nur schlecht miteinander vergleichbar.
2. Die in dieser Arbeit vorliegenden Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Reaktion (1) je nach dem Temperaturbereich über verschiedene Mechanismen verläuft. Bei der Diskussion dieser Mechanismen muß auch auf Versuche zurückgegriffen werden, die an anderen Metallen als Eisen gemacht worden sind. Die Verwendung von Ergebnissen der entsprechenden Experimente mit anderen Metallen geschieht durch Analogieschlüsse. Die Beweiskraft solcher Analogieschlüsse hängt aber davon ab, inwieweit diese Metalle sich einander ähnlich verhalten.
3. Die Parawasserstoffumwandlung kann ebenfalls zur Charakterisierung der Wasserstoffaktivierung herangezogen werden. Diese Ergebnisse sind jedoch nicht uneingeschränkt zum Vergleich geeignet, da besonders bei tiefen Temperaturen neben der chemischen Umwandlung analog zu Gleichung (1) auch eine rein physikalische Umwandlung durch Spinumkehr an aktiven Zentren ohne vorherige Chemisorption und Dissoziation stattfinden kann

a. Aktivierungsenergien

Tabelle 12 zeigt eine Zusammenfassung eines großen Teils dieser Ergebnisse.

Tabelle 12 : Aktivierungsenergien

Met.	Form	Rk.+)	T(°K)	p(Torr)	Akt.-En. (kcal/Mol)	H-Verg.	Lit.
Ti	Film	1	293	1,2	o,o	+	14
		2	293	1,2	o,o	+	14
V	Film	1	293	1,2	o,37	+	14
		2	293	1,2	o,92	+	14
Cr	Film	1	293	1,2	o,o		14
		2	293	1,2	o,33		14
Mn	Film	1	293	1,2	1,5		14
		1	9o	1,2	-o,95		14
Fe	Film	2	77-273	o,5	o,8-7,6++)		1o
		1	293	1,2	o-o,36		14
		2	293-313	1o	9		9
		1	358-433	1o	8,1		9
	Draht	1	23o	1,2	3,9		15
	Pulver	1	233-313	76o	6,6	+	16
		2	273-423	76o	9		7
	Späne	2	373-453	65	8,1		8
Co	Film	1	9o	1,2	-1,1		14
		1	293	1,2	4,2-5,8		14
	Draht	1	23o	1,2	4,5		15
	Schwamm	2	373-453	65	7,9		8
Ni	Film	1	293	1,2	3,5		14
		2	293	1,2	2,44		14
		1	195	3o	1,3-1,4	+	23
	Draht	1	23o	1,2	2,6		15
		1	443-643	1oo-76o	6,5		43

Tabelle 12 (Fortsetzung)

Met.	Form	Rk.+)	T(°K)	p(Torr)	Akt.-En. (kcal/Mol)	H-Verg.	Lit.
Ni	Pulver	1	183-193	38o	3,o	+	18
		1	373-573	3oo	1o,6		22
	Blech	2	373-438	37	7,5		21
		1	373-573	3oo	9,6		22
		1	521-643	2oo	3,5		62
	Folie	1	653-823	235	5,o		26
	Rohr	1	3oo-37o	$4x1o^{-3}$	5,9-7,6	+	24
		2	3oo-37o	$4x1o^{-3}$	7,3-9,1		24
	red.	1	253	?	6	+	25
	Oxid	1	273-373	1oo	4,6-6,8		2o
		2	273-373	1oo	8,o		2o
	auf	2	7o-14o	38o	ö		17
	SiO_2	2	ab 14o	38o	3		17
		1	3oo-33o	7o6-726	1,63-1o,38		5
	auf C red. Ox. Raney	2	373-453	65	8,o		8
	?	1	273-373	$4x1o^{-3}$	7,72		19
		2	273-373	$4x1o^{-3}$	6,38		19
Pt	Film	2	78-9o	o,12	1,2		27
	Draht	1	15o	1,2	2,7		15
		1	415-49o	2o	5,6-6,4		3o
		1	4o8-673	3o-4oo	14,5		31
	Folie	1,2	299	18	1o-11		28
		1	423	235	8,65		29
	auf	2	9o-2oo	65	o,5		8
	SiO_2	2	22o-373	65	3,o		8
	Schwarz Schwamm Draht	2	77-22o 27o-6oo	65 65	o,5 7,5		8 8
Pd	Film	1	134-167	?	2,2		64
	Draht	1	2oo-4oo	1,2	3,8	+	32

Tabelle 12 (Fortsetzung)

Met.	Form	Rk.+)	T(°K)	p(Torr)	Akt.-En. (kcal/Mol)	H.-Verg.	Lit.
Pd				265	9,5		
		1,2	45o	5o	9,3	+	33
				6	6,3		
	Schwamm	1,2	233-363	5-265	12,5		33
	Folie	1	293-593	2o	5,8-9,6	+	34
				1	2,3-5,5		
		1	493-8o3	235	5,3		26
	Blech	1	4o5-458	2oo	2,2		64
W	Draht	1	11o-16o	1,2	3,1-4,4		35
		2	12o-18o	1,3	3,1		36
		1	15o	1,2	3,7		15
		1	163-273	5o	3,8	(+)	37

+) 1 = Parawasserstoffumwandlung
2 = H_2-D_2-Austausch
++) abhängig vom Sinterungsgrad

Da die Ergebnisse verschiedener Autoren für das gleiche Metall teilweise sehr stark differieren, können die Vergleiche nur sehr grob sein. Die Unstimmigkeiten der Ergebnisse werden im Allgemeinen darauf zurückgeführt, daß die Metalle in verschiedenen Formen vorliegen und daß die Vorbehandlung unterschiedlich sei[4]. Andrerseits ist es möglich, daß solche Unstimmigkeiten auch daher rühren, daß in unterschiedlichen Temperatur- und Druckbereichen gemessen wurde. Dazu kann die Aktivierungsenergie vom Grad der Selbstvergiftung mit bei hohen Temperaturen irreversibel adsorbiertem Wasserstoff abhängig sein. Solche Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von Druck, Temperatur und Vergiftungsgrad zeigt die vorliegende Arbeit.

Die Tabelle zeigt dennoch, daß zumindestens an Eisen, Nickel und Platin und andeutungsweise auch an Kobalt die Aktivierungsenergien mit steigender Temperatur zunehmen. Eine scharfe Änderung der Aktivierungsenergie (Knick im

Arrhenius-Diagramm) zu höheren Werten wurde an Nickel [17] bei etwa 140°K, an verschiedenen Formen von Platin [8] bei etwa 200°K gefunden. Die vorliegende Arbeit zeigt einen solchen Anstieg auch für Eisen bei etwa 200°K. Es ist möglich, daß der Knick an allen Metallen die gleichen Ursachen hat.

Die von S h o o t e r und E l e y [14] gefundenen negativen Aktivierungsenergien bei der Parawasserstoffumwandlung lassen vermuten, daß hier der physikalische Mechanismus vorliegt.

Weiterhin kommt Selbstvergiftung durch bei hohen Temperaturen adsorbierten Wasserstoff außer an Eisen [16] auch noch an Nickel [14,16,18,23,24,37,38,39], Titan [14], Vanadium [14], Platin [16], Palladium [32,33,34] und eventuell auch an Wolfram [37] und Kobalt [14] vor. In allen Fällen sank die Aktivität des Metalls für die Parawasserstoffumwandlung und den H_2-D_2-Austausch, wenn der Katalysator vorher bei höherer Temperatur mit Wasserstoff bedeckt worden war. Nur bei Palladium war die Vergiftung bei den Versuchstemperaturen reversibel, wovon weiter unten noch die Rede sein wird. Diese Experimente weisen darauf hin, daß eventuell mehrere Arten von adsorbiertem Wasserstoff an sehr vielen der diskutierten Metalle vorkommen.

Die Druckabhängigkeit der Aktivierungsenergie wurde bisher offenbar nur an Palladium untersucht [32,33,34]. Alle Autoren fanden übereinstimmend, daß mit zunehmendem Druck die Aktivierungsenergie steigt. Das wird darauf zurückgeführt, daß mit dem Druck die Menge des im Metall gelösten Wasserstoffs steigt. Dieser gelöste Wasserstoff soll als Gift wirken.

Möglicherweise dagegen kommt an Wolfram [36] eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie mit steigendem Druck vor. Die Autoren sind allerdings nicht sicher, ob dieses Ergebnis nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen ist.

Eine andere Art des Druckeinflßsses auf die Aktivie-

rungsenergie wurde von F a r k a s an Nickel[37] gefunden. Das Arrhenius-Diagramm zeigt bei cirka 75°C und 25 Torr einen scharfen Knick. Dieser verschiebt sich mit steigendem Druck zu höheren Temperaturen und liegt bei 5o Torr bei 22o°C. Eine Erklärung wird nicht gegeben. Möglicherweise spielt hier Massentransport eine Rolle.

Diese Vergleiche zeigen, daß eine Erhöhung der Aktivierungsenergie vom Druck wie in der vorliegenden Arbeit auch an einigen anderen Metallen vorkommt. Die Selbstvergiftung durch bei hohen Temperaturen adsorbierten Wasserstoff scheint sogar ein allgemeines Phänomen beim H_2-D_2-Austausch an Metallen zu sein.

Ein Vergleich der in der Literatur vorkommenden Daten für die Aktivierungsenergie an Eisen mit den eigenen Versuchen zeigt, daß nur im Temperaturbereich d die Ergebnisse miteinander in Einklang stehen (A = 8,1 [8]; 9 [7] kcal/Mol), während sie im Bereich c nicht übereinstimmen (A = 9 kcal/Mol [7,9] gegenüber eigenen Werten von 4,3 kcal/Mol). Im Bereich b findet sich nur Übereinstimmung mit den Werten von E m m e t t [16] für die Parawasserstoffumwandlung. Die anderen Werte der Parawasserstoffumwandlung zeigen weite Streuungen.

Zum Vergleich der Aktivität der Katalysatoren von B o r e s k o v et al. [1o] und H o l m und B l u e [7] mit eigenen Werten sei die folgende Abschätzung angegeben:
Eigener Wert:

An dem Katalysator Nr. 3 (Tab. 2), der 3 d bei 48o°C gesintert worden war, war die (T = 373°K, p = 76o Torr)

$$RGK1 = 5o\ (s^{-1}),$$

das ergibt bei einer geschätzten Oberfläche O = $1 m^2/cm^3$ +) einen Wert für

$$k_4 = 19{,}7 \times 1o^{16}\ (\text{Moleküle}\ cm^{-2}s^{-1})$$

B o r e s k o v :

Bei T = 373°K, p = 65 Torr ist $k_4 = 33 \cdot 1o^{12}$

+) Diese Abschätzung führt sicher zu einem zu geringen Wert für k_4.

(Moleküle $cm^{-2}s^{-1}$). Extrapoliert man mit Hilfe von Abb. 12 auf 76o Torr, so wird

$$k_4 = 33 \cdot 1o^{13} \text{ (Moleküle } cm^{-2}s^{-1})$$

H o l m :

Bei T = 373°K, p = 76o Torr ist

$$RGK1 = 1o\ (s^{-1})$$

Damit ist die Aktivität der hier verwendeten Katalysatoren unter gleichen Bedingungen höher als bei den oben genannten Autoren.

b. Druckabhängigkeiten

Tabelle 13 : Druckabhängigkeiten

Met.	Form	Rk.	T (°K)	p (Torr)	Druckabh. nach	n	Lit.
Cr	Film	1	293	1-1o	Freundlich	o	14
		1	9o	1-1o	"	o	14
Mn	Film	1	293	1-1o	"	o,5-o,6	14
		1	9o	1-1o	"	o,5-1,o	14
Fe	Film	1	293	1-1o	"	o	14
		1	9o	1-1o	"	o,8-o,7	14
Co	Film	1	293	1-1o	"	o-o,6	14
		1	9o	1-1o	"	1,2-o,7	14
Ni	Film	1	293	1-1o	"	o	14
		1	9o	1-1o	"	o,5-1	14
	Draht	1	323-473	1o-2oo	mit Min.	-	37
		1	443-643	1oo-76o	-	1	43
Pd	Draht	2	183-233	5-265	Freundlich	o,63	33
W	Draht	1	195	1,5-2o,5	Freundlich	o,12-o,5	36
		1	2oo-4oo	o,1-6	Langmuir genau		32
		1	163,273	25-4oo	-	-	37
Pt	Draht	1	4o8-673	3o-4oo	-	o-1	31
	Film	2	77-9o	o,o1-1	Freundlich	o,5	27

Die Tabelle 13 zeigt eine Zusammenstellung von Literatur-Ergebnissen, die die Druckabhängigkeit der Parawasserstoffumwandlung und des H_2-D_2-Austausche an Metallen der 4.-8. Nebengruppe betreffen. Diese Ergebnisse zeigen, daß in

den meisten Fällen die Druckabhängigkeit nach der Gleichung von F r e u n d l i c h (17) verläuft und daß $o < n < 1$ ist. Beides gilt auch für die vorliegende Arbeit. Die negativen n-Werte ($n < o$) von S h o o t e r und E l e y [14] weisen darauf hin, daß die Parawasserstoffumwandlung über einen magnetischen Mechanismus verläuft.

Die nächsten beiden Abschnitte befassen sich mit der Frage, welche experimentellen Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Wasserstoff an Metallen der 4.-8. Nebengruppe von anderen Autoren durchgeführt wurden und wie weit diese Ergebnisse mit denen der vorliegenden Arbeit übereinstimmen. Während Vergleiche des Adsorptionsverhaltens von Wasserstoff und Deuterium am gleichen Metall nur sehr selten durchgeführt wurden (s. dazu S. 68), sind sowohl der Austausch zwischen gasförmigem und fest adsorbiertem Wasserstoff als auch das Vorkommen mehrerer Adsorptionszustände von Wasserstoff auf dem Metall vielfach untersucht worden.

c. Austausch zwischen gasförmigem und fest adsorbiertem Wasserstoff

K u m m e r und E m m e t t [6] stellten fest, daß ein mit Aluminiumoxid promotierter Eisenkatalysator bei - 78°C und + 1oo°C fest adsorbierten Wasserstoff nicht bei -196°C mit Deuterium aus der Gasphase austauscht, obwohl der Katalysator bei -196°C sehr aktiv für den H_2-D_2-Austausch war.

Das gleiche Ergebnis erhielten S c h u i t und v a n R e i j e n [17] für Nickel auf Siliciumdioxid, während G u n d r y [45] an Nickelfilm und Nickel auf Siliciumdioxid sehr langsamen Austausch zwischen gasförmigem und bei hohen Temperaturen adsorbiertem Wasserstoff beobachtete, der aber wesentlich langsamer als der H_2-D_2-Austausch war.

An Platin fanden B o r e s k o v und V a s s i l e v i č [27] ebenfalls bei -196°C einen um einiges langsameren Austausch

mit dem fest adsorbierten Gas (bis 1200-fach).

Die Ergebnisse an Nickel, Platin und Wolfram [45] zeigen übereinstimmend einen schnellen Anstieg der Geschwindigkeit des Austausches von adsorbiertem Wasserstoff mit gasförmigem Deuterium mit der Temperatur zwischen 100 und 200°K.

Dagegen berichten E l e y und R i d e a l [46], daß der Austausch zwischen gasförmigem und fest adsorbiertem Wasserstoff bei 77, 193 und 293°K an Wolfram genau so schnell verlaufen sei wie der H_2-D_2-Austausch.

F a r k a s und F a r k a s [47] untersuchten die Reaktion bei 293°K und fanden, daß der Austausch des fest adsorbierten mit gasförmigem Wasserstoff an Nickelfilm genau so schnell, an Palladiumfilmen 5-mal und an Platinfilmen 15-mal langsamer als der H_2-D_2-Austausch erfolgt.

Es scheint, als nehme an vielen Metallen der 4.-8. Nebengruppe der fester gebundene Wasserstoff unterhalb einer bestimmten Temperatur (100 - 200°K) nicht am H_2-D_2-Austausch teil. Für Eisen gilt das gleiche, wie die Experimente auf S. 42 zeigen.

d. Verschiedene Adsorptionszustände des Wasserstoffs an der Metalloberfläche

Außer den im vorigen Abschnitt besprochenen Versuchen weisen noch andere Experimente darauf hin, daß der Wasserstoff an Metalloberflächen in mehreren energetisch unterschiedlichen Zuständen vorliegen kann.

Zwei Adsorptionszustände wurden mit Hilfe der "flash desorption"-Technik an Molybdän [56] und Wolfram [57], mit Hilfe von IR-Messungen an Platin [58], auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen an Filmen von Nickel [23,59], an Eisen [59] und Palladium [65] und auf Grund von Kontaktpotentialmessungen an Nickel [60] gefunden. E m m e t t und H a r k n e s s [16] fanden durch Adsorptions- und H_2-D_2-Austauschmessungen sogar drei Typen von adsorbiertem Wasserstoff

an einfach promotiertem Eisen. Dabei wurde Typ A oberhalb -78°C, Typ B oberhalb 100°C und Typ C sogar schon bei -196°C chemisorbiert.

Bei diesen Messungen ist es offen, ob die verschiedenen Adsorptionszustände flächenspezifisch sind oder ob mehrere Zustände an einer Fläche auftreten. An Platin [55] und Wolfram [54,55] konnten mit Hilfe von Feldemissionsmessungen verschiedene Adsorptionszustände an einer Fläche festgestellt werden.

Hinweise auf flächenspezifische Adsorption von Wasserstoff an Eisen fand R i c h t e r [82] bei Beobachtungen mit dem Feldelektronenmikroskop.

Diese Ergebnisse zeigen, daß wohl an den meisten Metallen der 4.-8. Nebengruppe adsorbierter Wasserstoff in mehreren energetisch unterschiedlichen Zuständen (Typen) vorliegt. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß an den hier untersuchten Eisenkatalysatoren mindestens zwei (Typ I und Typ II), wenn nicht gar drei Arten (vergiftender Wasserstoff als 3. Typ) von adsorbiertem Wasserstoff vorliegen. Die Frage jedoch, ob diese Typen molekulare oder atomare Zustände sind, ist nicht entschieden.

Die in den letzten Abschnitten angestellten Vergleiche haben gezeigt, daß die Metalle der 4.-8. Nebengruppe gegenüber Wasserstoff vielfach ein sehr ähnliches Verhalten zeigen. Daher ist es gestattet, aus dem Verhalten dieser Metalle näherungsweise auf das Verhalten des Eisens unter gleichen Bedingungen zu schließen.

II. Deutung der eigenen Ergebnisse

a. Allgemeines Reaktionsschema

Eine katalytische Reaktion setzt sich aus mehreren hintereinander verlaufenden Reaktionsschritten zusammen. Eine solche allgemeine Reaktionsfolge kann die folgenden Schritte enthalten:

(a) Transport der Reaktanten aus der Gasphase an die Oberfläche
(b) Adsorption der Reaktanden
(c) Wanderung der Reaktanten an der Oberfläche zum aktiven Zentrum
(d) Bildung des aktivierten Komplexes
(e) Wanderung des Produkts zum Desorptionszentrum
(f) Desorption des Produkts
(g) Diffusion des Produkts in die Gasphase

Jeder dieser Schritte kann in einem bestimmten Temperatur-, Druck- oder Konzentrationsbereich geschwindigkeitsbestimmend sein. An Hand dieses Reaktionsschemas sollen nun die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit diskutiert werden. Dabei werden die Möglichkeiten für jeden dieser Schritte, in den verschiedenen Temperaturbereichen a-d (Abb. 7) geschwindigkeitsbestimmend zu sein, erwogen, und die Messungen der Druck- und Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu Rate gezogen. Falls nötig, werden auch die Experimente an anderen Metallen zur näherungsweisen Betrachtung herangezogen.

An den Anfang sollen allgemeine Betrachtungen über jeden der angegebenen Reaktionsschritte gestellt werden.

1. Transporteinflüsse

Änderungen der Aktivierungsenergie, wie sie am Knickpunkt B vorkommen, werden meist durch Transporteinflüsse hervorgerufen. Die Tatsache, daß sich der Knickpunkt B (s.Abb. 9) bei Aktivitätsverminderung des Katalysators

durch Sintern nicht zu höheren Temperaturen verschiebt, und daß sich die Aktivierungsenergien im Bereich b und c durch Sinterung des Katalysators nicht verändern, deutet darauf hin, daß Transport nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Zeitbestimmender Massentransport tritt bei gleichen Strömungsbedingungen unabhängig von der Temperatur immer erst oberhalb einer bestimmten Aktivität des Katalysators, d. h. oberhalb einer bestimmten [illegible]konzentration auf. Bei zeitbestimmendem Massentransport sollte der Knick also immer bei gleichem HD-Gehalt in der Gasphase auftreten. Grobe Abschätzungen bestätigen, daß Hemmung der Reaktion durch Massentransport nur bei sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten vorkommen kann.

Der höchste gemessene Wert für RGK1 betrug 15o (s^{-1}). Dabei wurden folgende Parameter eingestellt:

Katalysatortemperatur T = 273°K
Strömungsgeschwindigkeit v = 4 l/h
lineare Strömungsgeschwindigkeit $\bar{v}$ = 47 cm s^{-1}
Radius des Katalysatorbettes R = o,1 cm
Körnchendurchmesser d = o,o2 cm
Druck p = 1 atm
mittleres Molekulargewicht $\bar{M}$ = 3
Diffusionskoeffizient D = 1,4 cm^2 s^{-1} 42) bei 273°K
Katalysatorvolumen V_k = o,o6 cm^3
Anzahl der entstehenden Mole $\frac{dn}{dt}$ = [illegible] Mole s^{-1} cm^{-3}
Mole des nicht umgesetzten Gases c = o,o5/224oo Mole cm^{-3}

∝) Diffusion aus der Gasphase zum Katalysatorteilchen

W h e e l e r[40] gibt für eine Reaktion 1. Ordnung folgende Abschätzung an: Diffusion beeinflußt die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn

$$10\ RGK1 \geq k_g \cdot V_k$$

k_g ist die RGK1 einer vollständig durch Massentransport bestimmten Reaktion. k_g läßt sich berechnen nach

$$k_g = 10 \sqrt{\frac{\bar{v}}{\bar{M} d^3 p}} \qquad (s^{-1})$$

Für die oben genannten Werte ergibt sich

$k_g = 840 \quad (s^{-1})$

Danach kann bei sehr hohen Geschwindigkeiten (RGK1 > 9o) Massentransport mit geschwindigkeitsbestimmend sein.

β) Rückdiffussion

Die Rückdiffusion soll ebenfalls hier berücksichtigt werden, da sie das Konzentrationsgefälle im Katalysatorbett verringert und so die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen kann. Nach N o l l e r et al. [43] und D a m k ö h l e r [44] gilt, daß ohne Diffusionshemmung

$$\Psi = \frac{D \cdot RGK1}{\bar{V}^2} \leq 0{,}01 \qquad (\text{nach } ^{44)} < 1)$$

Ψ gibt ungefähr den Bruchteil des Einflusses der Hemmung durch Transport auf die Gesamtreaktion an [43].

Für die obigen Werte ist Ψ = o,o9, das heißt, daß bei hoher Aktivität die Reaktion bis zu 9% durch Transport gehemmt werden kann.

γ) Porendiffusion

Ein Kriterium für den Einfluß der Porendiffusion auf die Reaktionsgeschwindigkeit gibt die folgende Gleichung: Es findet keine Hemmung durch Transport statt, wenn

$$\frac{d^2}{4 V_K \cdot c \cdot D_K} \cdot \frac{dn}{dt} \leq 1$$

wo $D_k = \frac{2}{3} \bar{r} \bar{v}_m$ der Knudsendiffusionskoeffizient ist. Dabei ist $\bar{v}_m$ die mittlere Geschwindigkeit der HD-Moleküle und läßt sich nach $\bar{v}_m = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 15 \cdot 10^4 \text{ cm s}^{-1}$

berechnen. $\bar{r}$ ist der mittlere Porenradius. Nach P e t e r s, S c h a e f e r und K r a b e t z [81] enthalten reduzierte Eisenoxidkontakte ohne Promotorzusatz zur Hauptsache Poren mit einem Radius von $\bar{r}$ = 2oo A und $\bar{r}$ = 5oooo A, wobei aber die kleinen Poren die große Oberfläche erbringen. Setzt man diese Werte in die obige Gleichung ein, so ergibt sich

$$\frac{d^2}{4 V_K \cdot c \cdot D_K} \frac{dn}{dt} = 0{,}25$$

Auch bei sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten tritt Porendiffusion also nicht als zeitbestimmender Faktor auf.

Demnach besteht bei Werten für RGK1 > 9o die Gefahr, daß Transporteinflüsse (Rückdiffusion und Transport zum Katalysatorteilchen) die RGK1 verfälschen. Falls das der Fall ist, müßten im Arrhenius-Diagramm in diesen Bereichen die Aktivierungsenergien allmählich niedriger werden und sich der Aktivierungsenergie nähern, die man für zeitbestimmenden Massentransport findet ($\approx$ 2 kcal/Mol).

Den experimentellen Befunden und den Rechnungen zufolge ist der Knickpunkt B nicht darauf zurückzuführen, daß bei dieser Temperatur Massentransport zeitbestimmend wird.

2. Adsorption

Wie die Adsorptionsversuche zeigen, ist auch bei 77°K die Adsorption von Wasserstoff bzw. Deuterium in weniger als 3o s beendet. Daraus läßt sich der maximal mögliche Wert der Aktivierungsenergie berechnen [49]:

$$(18) \quad \frac{N}{t} = \frac{O \cdot p \cdot N_L}{\sqrt{2\pi M R T}} \cdot f(\theta) \cdot \sigma(\theta) \exp\left(-A_{ads}/RT\right)$$

N = Anzahl der adsorbierten Moleküle = 2,25 $1o^{19}$ (s.S. 41)
t = Adsorptionszeit = 3o s
O = Oberfläche = 23ooo cm^2
M = mittleres Molekulargewicht = 3
R = 8,31·$1o^7$ erg
T = 77°K
p = 38o Torr = o,56·$1o^6$ dyn cm^{-2}

Das Produkt aus dem Bruchteil freier Oberfläche $f(\theta)$ und der Haftwahrscheinlichkeit $\sigma(\theta)$ dürfte etwa o,1 betragen [49]. Diese Rechnung ergibt für die Aktivierungsenergie der Adsorption einen Maximalwert von

$$A_{ads}\,(max) = 3{,}3 \text{ kcal/Mol}$$

Wahrscheinlich liegt der wahre Wert weit niedriger.

3. Oberflächenwanderung

Um festzustellen, ob ein Adsorbat an der Oberfläche wandern kann, d. h. mobil adsorbiert ist, können drei Methoden herangezogen werden:

a) Aus Adsorptionsmessungen läßt sich die Adsorptionsentropie nach

(19) $$\Delta S_{ads} = \frac{\Delta H_{ads} - \Delta G_{ads}}{T}$$

berechnen. Andrerseits läßt sich theoretisch berechnen, wie hoch die Adsorptionsentropie für mobile und immobile Adsorption ist. Während das Molekül bei mobiler Adsorption nur einen Freiheitsgrad der Translation verliert, verliert es bei immobiler Adsorption alle Freiheitsgrade der Translation und eventuell auch die Freiheitsgrade der Rotation. Im letzten Fall ist die Entropieänderung bei der Adsorption weitaus größer [49].

b) Feldemissionsmessungen ermöglichen eine direkte Beobachtung der Oberflächenwanderung von adsorbierten Schichten auf verschiedenen Flächen des Metalls.

c) Bei der Adsorption auf (ursprünglich oder induziert) heterogenen Oberflächen hat die Kurve $\Delta H_{ads} = f(\theta)$ ein unterschiedliches Aussehen, je nachdem ob mobile oder immobile Adsorption vorliegt. Bei mobiler Adsorption nehmen die zuerst adsorbierten Moleküle ($\theta \to 0$) die Adsorptionszentren mit der höchsten Adsorptionswärme ΔH_{ads} ein. Mit steigendem Bedeckungsgrad θ sollte dann $\Delta H_{ads} = f(\theta)$ ein abfallendes Bild ergeben. Im Falle immobiler Adsorption jedoch besetzen die adsorbierten Moleküle oder Atome bei jedem Bedeckungsgrad wahllos statistisch die Zentren unabhängig von deren Adsorptionswärme, d. h. $\Delta H_{ads} = f(\theta)$ sollte etwa konstant sein.

Ein Übersicht über die Mobilität von Wasserstoff an verschiedenen Metallen der 4.-8. Nebengruppe gibt Tabelle 14.

Man sieht, daß Wasserstoff an allen Metallen bei Zimmertemperatur mobil und bei 9o°K immobil adsorbiert ist. Der Übergang zur Mobilität wurde für Wolfram bei 16o - 18o°K und für Nickel bei 24o°K gefunden und könnte für Eisen bei ähnlicher Temperatur liegen. Die Aktivierungsenergie der Wanderung sinkt in den untersuchten Fällen mit steigendem Bedeckungsgrad (Druck); sie geht somit den Adsorp-

Tabelle 14 : Mobilitäten

Met.	T(°K)	mobil (m) immobil (i)	Methode (S.57)	Akt.-En. der Wanderung (kcal/Mol)	Lit.
Fe	296	m	c	-	5o
	9o	i	c	-	5o
Ni	296	m	c	-	5o
	9o	i	c	-	5o
	298	m	a	o,34-2,5+)	52
	über 24o	m	b	7	53
	unter 24o	i	b		53
Pd	296	m	c	-	5o
Ta	296	m	c	-	5o
W	9o	i	c	-	51
	195	m	c	-	49
	273	m	c	-	49
	über 18o	m	b	5,9-9,5 (14)+)	54
	unter 18o	i	b		54
	über 16o	m	b	-	55
	unter 16o	i	b	-	55

+) abhängig vom Bedeckungsgrad

tionswärmen parallel. Über ihre Größe schwanken die Aussagen bei gleichem Bedeckungsgrad sehr. Die nach a berechneten Werte sind sehr ungenau wegen der Ungenauigkeit der Entropieberechnung, während die nach b berechneten Werte durch das angelegte hohe Spannungsfeld verändert sein können.

Zusammenfassend kann man sagen, daß Oberflächendiffusion eine Rolle als geschwindigkeitsbestimmender Schritt oberhalb 200°K mit einer Aktivierungsenergie von 0,3 - 9 kcal/Mol spielen könnte. Die Aktivierungsenergie sollte mit steigendem Druck sinken oder zumindest konstant bleiben.

4. Bildung des aktivierten Komplexes

Über den Energieinhalt aktivierter Komplexe läßt sich wenig aussagen. Besondere Annahmen werden später bei der Diskussion einzelner Mechanismen gemacht.

5. Desorption

Da, wie auf S. 56 schon gesagt, die Aktivierungsenergie der Adsorption maximal 3,3 kcal/Mol beträgt, dürfte die Desorptionswärme etwa der Adsorptionswärme entsprechen oder höchstens um diesen Betrag größer sein. Da die Desorptionswärmen des Wasserstoffs an Eisen nicht bekannt sind, wird hier auf die Adsorptionswärmen eingegangen. Tabelle 15 zeigt eine Zusammenstellung der experimentell gefundenen Adsorptionswärmen für Wasserstoff an Eisen, die von B o n d [4] durchgeführt wurde. Bei geschwindig-

Tabelle 15 : Adsorptionswärmen ΔH des Wasserstoffs an Eisen nach B o n d [4]

Form	T(°K)	ΔH_{ads} (kcal/Mol)	Typ (nach Emmett)
Film	293	34	A
	190	28	A?
einfach promotiert	473	15-27	B
Pulver	273	8-16,5	A
	77	1,6-5,4	C
doppelt promotiert	90	5,3	C?
Pulver	hoch	5-19	B?
unpromotiert	hoch	5-19	B?
Pulver			

keitsbestimmender Desorption entspricht die Desorptionswärme der Aktivierungsenergie. Dann wären bei tiefen Temperaturen 1,6 - 5,4 (+ 3,3) kcal/Mol (Typ C), bei höheren 8 - 3o (+ 3,3) kcal/Mol (Typ A und B) zu erwarten. Die Aktivierungsenergie der Desorption ist wie die Adsorptionswärme abhängig vom Bedeckungsgrad. Sie müßte mit steigendem Druck abnehmen.

b. In der Literatur diskutierte Mechanismen

Der Übersichtlichkeit halber seien hier die in der Diskussion vorkommenden Mechanismen zusammengestellt und auf die aus ihnen resultierenden Konsequenzen hinsichtlich der Kinetik des H_2-D_2-Austausches hingewiesen. Zuvor seien noch einmal die experimentellen Befunde kurz zusammengefaßt:

1. Isotopeneffekt: Oberhalb 2oo°K hat die RGK1 ein Maximum bei 7o - 8o% D_2 in der Gasphase, unterhalb 2oo°K steigt die RGK1 mit zunehmendem H_2-Gehalt stetig.
2. Druckabhängigkeiten: RGK4 zeigt in allen Bereichen einen stetigen Anstieg mit dem Druck, der Exponent der Gleichung nach F r e u n d l i c h (17) n = o,4 ÷ o,8.
3. Die Adsorptionsmessungen zeigen, daß Wasserstoff und Deuterium gleich stark adsorbiert werden; weiter liegen zwei Typen der Adsorption vor, Typ I sei der fester adsorbierte genannt, er werde durch Fe—H bzw. $[H_2]_I$ dargestellt, dann ist Typ II der weniger fest adsorbierte Wasserstoff, er werde mit Fe·····H bzw. $[H_2]_{II}$ bezeichnet. Es läßt sich nicht sagen, ob diese Typen als Atome oder Moleküle adsorbiert sind.

Die in der Literatur aufgezählten Mechanismen sind wie folgt charakterisiert:

I. Desorptionsmechanismus (B o n h o e f f e r und F a r k a s [31])

$$H_2 + D_2 + 4\,Fe \rightleftharpoons \begin{matrix} H & H & D & D \\ | & | & | & | \\ Fe & Fe & Fe & Fe \end{matrix} \rightleftharpoons 4\,Fe + 2\,HD$$

Es wird angenommen, daß das Gas atomar adsorbiert ist. Desorption ist geschwindigkeitsbestimmend, die Aktivierungsenergie der Desorption ist die Aktivierungsenergie der Reaktion. Unter Berücksichtigung des Bedeckungsgrades ist

$$RGK4 = k\,\Theta_H \cdot \Theta_D = k\,\Theta$$

Folgt die Adsorption der Gleichung (17), so gilt

$$RGK4 = k p^n$$

Für den Isotopeneffekt ergibt eine Rechnung von S c h w a b und K i l l m a n n [21] ausgehend von

$$H_2 + 2\,Fe \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,FeH$$

$$D_2 + 2\,Fe \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} 2\,FeD$$

$$HD + 2\,Fe \underset{k_6}{\overset{k_5}{\rightleftharpoons}} FeH + FeD$$

für $$RGK1 = \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}} \cdot \frac{([H_2]_o + [D_2]_o)}{\sqrt{[H_2]_o [D_2]_o}} \qquad (2o)$$

d. h. ein Maximum tritt in Abhängigkeit der RGK1 vom Deuteriumgehalt immer nur bei $D_2 = o{,}5$ auf.

II. Reaktion über einen Dreierkomplex (C o u p e r und E l e y [32])

Wir unterscheiden zwei Fälle, je nachdem ob die Reaktion zwischen Wasserstoff und Deuterium der Typen I und II stattfindet, oder ob das Gas des Typs II mit Molekülen aus der Gasphase reagiert:

a) $$D_2 + FeH \rightleftharpoons \begin{matrix} H & D_2 \\ | & / \\ Fe & \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} HD_2 \\ | \\ Fe \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} D & HD \\ | & / \\ Fe & \end{matrix} \rightleftharpoons FeD + HD$$

b) $$\begin{matrix} H \\ | \\ Fe\,H_I \end{matrix} + D_2 \rightleftharpoons \begin{matrix} HD_2 \\ | \\ Fe\,H_I \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} D \\ | \\ Fe\,H_I \end{matrix} + HD$$

Bei Mechanismus IIa treten Typ I und II miteinander in Wechselwirkung, Typ II ist molekular adsorbiert. Bei Mechanismus IIb treten Typ II und Gas miteinander in

Wechselwirkung, Typ II ist dann atomar adsorbiert.
Druckabhängigkeit:

IIa) $RGK4 = k \cdot \Theta_I \cdot \Theta_{II}$

wenn $\Theta_I = 1$ und $\Theta_{II} = k p^n$, ergibt sich

$RGK4 = \text{const.} \cdot p^n$

IIb) $RGK4 = k \Theta_{II} \cdot [H_2]$
wenn $\Theta_{II} = 1$, ergibt sich
$RGK4 = \text{const.} \cdot p$
wenn $\Theta_{II} \neq 1$, komplizierterer Verlauf.

Isotopeneffekt:
Nach S c h w a b und K i l l m a n n [21] ist mit

$$FeH + D_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} FeD + HD$$

$$FeD + H_2 \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} FeH + HD$$

$$[FeH] + [FeD] = A$$
$$[FeH]/[FeD] = B \qquad \text{(stationärer Zustand)}$$

$$(21) \qquad RGK1 = \frac{2\, k_1 k_3 A ([H_2]_o + [D_2]_o)}{2{,}3\, (k_3 [H_2]_o + k_1 [D_2]_o)}$$

RGK1 als Funktion des Deuteriumgehaltes hat ein unsymmetrisches Maximum, wenn $k_1 \neq k_3$, d. h. wenn H_2 und D_2 verschieden schnell adsorbiert werden.

III. Reaktion über einen Viererkomplex (S c h w a b und K i l l m a n n [21])

$$H_2 + D_2 \rightleftharpoons \begin{matrix} H_2 & D_2 \\ | & | \\ Fe & Fe \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} HD & HD \\ / & \backslash \\ Fe & Fe \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} HD & HD \\ | & | \\ Fe & Fe \end{matrix} \rightleftharpoons 2\,Fe + 2\,HD$$

Es wird angenommen, daß der reagierende Wasserstoff molekular an der Oberfläche adsorbiert ist.
Druckabhängigkeit:

$RGK4 = k \Theta$ und bei
$\Theta = \text{const.} \cdot p^n$
$RGK4 = \text{Konst.} \cdot p^n$

Isotopeneffekt:

Nach S c h w a b und K i l l m a n n [21] ist mit

$$FeD_2 + FeH_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\,FeHD$$

$$\frac{d[HD]}{dt} \approx \frac{d[FeHD]}{dt}$$

$$Y = [FeH_2]_o + [FeD_2]_o$$

$$S = \frac{[FeD_2]_o}{[D_2]_o} : \frac{[FeH_2]_o}{[H_2]_o}$$

$$RGK1 = \frac{0{,}43 \cdot k_1 \cdot Y^2 ([H_2]_o + [D_2]_o) \cdot S}{([H_2]_o + S\,[D_2]_o)^2}$$

RGK1 hat in Abhängigkeit vom Deuteriumgehalt des Reaktionsgemisches ein unsymmetrisches Maximum, wenn Wasserstoff und Deuterium verschieden stark adsorbiert werden ($S \neq 1$). Bei $S = 1$ ist das Maximum symmetrisch.

c. <u>Der H_2-D_2-Austausch unterhalb 160 - 200°K</u>

In diesem Bereich beträgt die Aktivierungsenergie 1,5 kcal/Mol (Abb. 10) und ist druckunabhängig (Abb.17); der Isotopeneffekt zeigt, daß wasserstoffreiche Gemische schneller reagieren (Abb. 25); die Druckabhängigkeit zeigt einen unlinearen und einen linearen Anstieg der RGK4 mit dem Druck (Abb. 14). Die Adsorptionsmessungen zeigen, daß H_2 und D_2 gleich stark adsorbiert werden sowie die Existenz von zwei Adsorptionstypen, von denen der fester gebundene Typ I am Austausch nicht teilnimmt (s. S. 42). Die letztgenannte Tatsache weist darauf hin, daß Mechanismus IIa keine Rolle spielt; weiterhin schließt das Auftreten des unsymmetrischen Isotopeneffekts Mechanismus I und die gleich starke Adsorption von H_2 und D_2 Mechanismus III als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus.

Nach S. 58 dürften die adsorbierten Wasserstofftypen immobil adsorbiert sein, sodaß Wanderung auf der Oberfläche ebenfalls nicht in Frage kommt.

Als geschwindigkeitsbestimmende Schritte bleiben dann

noch die Adsorption sowie Mechanismus IIb oder die Bildung eines anderen aktivierten Komplexes, der bei der Besprechung der Mechanismen noch nicht berücksichtigt wurde, zu diskutieren.

Bei Mechanismus IIb tritt ein Isotopeneffekt auf, wenn die Reaktionen

(22) $H_{II} + D_2 \rightleftharpoons HD + D_{II}$

(23) $D_{II} + H_2 \rightleftharpoons HD + H_{II}$

mit verschiedener Geschwindigkeit ablaufen. Das ist wahrscheinlich, da die Spaltungsenergie für Wasserstoff- und Deuteriummoleküle verschieden ist. Auch haben die Reaktionen (22) und (23) in homogener Gasphase diese Vermutung bestätigt [66,67]. Danach verläuft die Reaktion (23) schneller. Andrerseits sollte die Adsorptionsgeschwindigkeit für atomaren Wasserstoff und atomares Deuterium verschieden sein, was einen Isotopeneffekt in entgegengesetzter Richtung zur Folge haben sollte. Letzteres zeigt die langsamere Geschwindigkeit der o-D_2-Umwandlung gegenüber der p-H_2-Umwandlung [9,28,33]. Beide Effekte überlagern sich und führen zu einem unsymmetrischen Maximum der RGK1 in Abhängigkeit vom Deuteriumgehalt, wie auch Gleichung (21) zeigt.

Die Kurve RGK4 = f (p) hat unterhalb 2oo Torr einen unlinearen, oberhalb 2oo Torr einen linearen Anstieg. Oberhalb 2oo Torr ist also RGK4 = const.p, was nach S.62 auf Mechanismus IIb hinweist, wenn $\Theta_x = 1$ ist. Der stetige Abfall der RGK1 mit steigendem Deuteriumgehalt des Reaktionsgemisches läßt sich nacu Mechanismus IIb nur so deuten, daß die Reaktion (23) viel schneller als (22) verläuft und Deuterium und Wasserstoff etwa gleich schnell adsorbiert werden.

Dafür liegen jedoch keine Belege vor und es ist nicht auszuschließen, daß in diesem Temperaturbereich Adsorption geschwindigkeitsbestimmend ist.

d. Der H_2-D_2-Austausch zwischen 2oo und 37o°K

In diesem Temperaturbereich tritt im Arrhenius-Diagramm ein Knickpunkt bei 27o°K auf. Dieser Knickpunkt B unterscheidet sich von den Knickpunkten A und C dadurch, daß zu höheren Temperaturen gehend sich bei 27o°K die Aktivitätsenergie verringert. Unterhalb dieser Temperatur wurden 7,25, oberhalb 4,37 kcal/Mol gemessen. Ein solcher Knick läßt mehrere Deutungen zu:

1. Bei dieser Temperatur setzt eine irreversible Vergiftung der Reaktion durch einen Reaktionsteilnehmer ein.
2. Transport wird geschwindigkeitsbestimmend.
3. Es liegt eine Folgereaktion vor, an diesem Punkt wird ein anderer Schritt bei gleichem Reaktionsmechanismus geschwindigkeitsbestimmend [71].

Zu 1.

Irreversible Vergiftung scheidet aus, da keine Hysteresiseffekte auftreten, s. S. 22 und Abb. 8.

Zu 2.

Die Abschätzung der Transporteinflüsse sowie die experimentellen Ergebnisse, daß der Knickpunkt B unabhängig von der Aktivität des Katalysators immer bei der gleichen Temperatur auftritt, zeigen, daß keine Hemmung der Reaktion durch Transporteinflüsse auftritt.

Demnach liegt Punkt 3. vor, die Ablösung eines geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes durch einen anderen bei gleichem Mechanismus.

Die Abhängigkeit der RGK1 von der Ausgangsmischung zeigt ein Maximum bei einem Deuteriumgehalt von 75%. (Ein ähnlicher Isotopeneffekt ist auch an Nickel [21] und Palladium [33] gefunden worden). Weiterhin sinkt unterhalb des Knickpunktes B die Aktivierungsenergie mit sinkendem Druck, oberhalb bleibt sie konstant oder steigt mit sinkendem Druck (da eine Messung bei 5o Torr eine Aktivierungsenergie von 4,9 kcal/Mol ergab, s. Abb. 18). Weiter zeigen Adsorptionsversuche, daß zwei Adsorptionstypen

vorliegen, die miteinander in Wechselwirkung treten können (s. S. 42) und daß Wasserstoff und Deuterium gleich stark adsorbiert werden (s. Tab. 9).

Da die Schritte (a) und (g) der Reaktionsfolge (s. S. 53) nicht als geschwindigkeitsbestimmend in Frage kommen, bleiben noch die Adsorption, Oberflächenwanderung, Bildung des aktivierten Komplexes und die Desorption als geschwindigkeitsbestimmender Schritt zu diskutieren.

Gegen die Adsorption spricht, daß die maximale Aktivierungsenergie nach S. 56 nur 3,3 kcal/Mol beträgt, während in diesem Temperaturbereich 4,37 bzw. 7,25 kcal/Mol gemessen wurden.

Daß im Abschnitt b geschwindigkeitsbestimmende Desorption vorliegt, ist aus zwei Gründen unwahrscheinlich:

1. Die Aktivierungsenergie steigt mit steigendem Druck. Abb. 28 zeigt ein Potentialdiagramm der adsorbierten

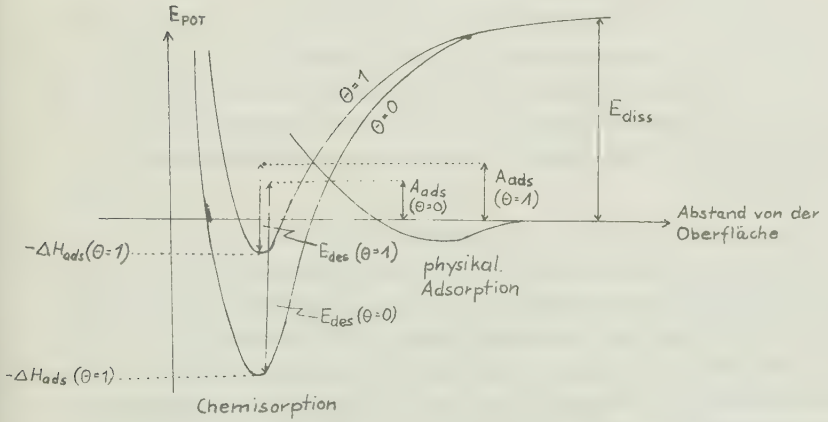


Abb. 28 Potentialdiagramm adsorbierter Gase

Zustände, das mit allgemeinen experimentellen Befunden gut übereinstimmt. Es zeigt, daß die Adsorptionswärme ΔH_{ads} mit steigendem Bedeckungsgrad Θ geringer wird. Dann steigt zwar mit Θ die Aktivierungsenergie der Adsorption A_a, aber die Desorptionsenergie E_d sinkt mit steigendem Θ. Da bei Mechanismus I (Desorptionsmechanismus) die Desorptionswärme gleich der Aktivierungsenergie ist, läßt sich der zwischen 2oo und 27o°K experimentell gefundene Anstieg der Aktivierungsenergie mit dem Druck nicht mit geschwindigkeitsbestimmender Desorption in Einklang bringen.

2. Der Isotopeneffekt zeigt ein unsymmetrisches Maximum, was nach Gleichung (2o) für geschwindigkeitsbestimmende Desorption nicht auftreten sollte.

Der zweite Einwand spricht auch dagegen, daß im Temperaturbereich zwischen 27o und 37o°K Desorption geschwindigkeitsbestimmend ist.

Demnach bleiben als zu diskutierende geschwindigkeitsbestimmende Schritte nur noch die Bildung eines aktivierten Komplexes und die Oberflächenwanderung übrig.

Wie die Erörterungen auf S. 58 zeigen, ist die Oberflächendiffusion in diesem Temperaturbereich zu erwarten. Sollte sie den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen, so folgt daraus, daß die Bildung des aktivierten Komplexes nur an bestimmten Stellen der Oberflächen (aktive Zentren, bestimmte kristallographische Flächen) erfolgen kann.

Die Austauschversuche mit adsorbiertem Wasserstoff zeigen, daß in diesem Temperaturbereich beide Typen des Wasserstoffs miteinander in Wechselwirkung treten können. Für die Struktur des aktiven Komplexes käme somit ein Dreierkomplex in Frage, wie er bei Mechanismus IIa und IIb auftritt. Ein aktivierter Viererkomplex nach Mechanismus III ist wegen der gleich starken H_2- und D_2-Adsorption ebenfalls auszuschließen.

Feldionisationsmessungen von Wasserstoff an Wolfram [73] und Wasserstoff an Eisen [73] haben gezeigt, daß neben Wasserstoffatomen und Wasserstoffmolekülen an der Oberfläche auch H_3-Komplexe, niemals aber H_4-Komplexe auftreten. An Wolfram beträgt der Anteil der H_3-Komplexe bei Zimmertemperatur etwa 5 - 1o%, an Eisen etwa 3o%. Dabei ist sicher, daß der H_3-Komplex nicht in der Gasphase, sondern an der Oberfläche gebildet wird. Unbekannt jedoch ist, wie weit das starke elektrische Feld an der Metallspitze die Bildung dieser Komplexe bewirkt.

Damit ist es wahrscheinlich, daß nach Mechanismus IIa oder IIb intermediär ein Dreierkomplex gebildet wird. Dann kann man nach Gleichung (21) aus der Kurve RGK1 = $f\{[H_2]_o/([D_2]_o + [H_2]_o)\}$ das Verhältnis k_1/k_3, d. h..der Adsorptionsgeschwindigkeiten von Wasserstoff und Deuterium berechnen. Aus Abb.2o-23 folgt dann für k_1/k_3

Tabelle 16

$T(^oK)$	213,4	256,4	297,7	333,o
k_1/k_3	1,71	2,45	1,86	2,47
Fehler (%)	8	5	6	16

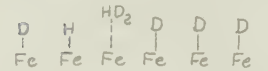
Das Verhältnis k_1/k_3 zeigt, daß Wasserstoff schneller als Deuterium adsorbiert wird . Aus Tab. 16 folgt, daß es für Eisen zwischen 1,7 und 2,5 liegt. Das stimmt etwa mit den an Nickel [68,69] und Platin[7o] mit Hilfe von Adsorptionsmessungen gefundenen Werten von etwa 1,5 überein.

Woher die außerhalb der Fehlergrenze liegenden Unterschiede in dem Verhältnis k_1/k_3 bei den verschiedenen Temperaturen herrühren, ist nicht bekannt. Da kein Gang mit der Temperatur zu erkennen ist und die Messungen alle an verschiedenen Katalysatoren gemacht wurden, dürften spezifische Oberflächeneigenschaften der einzelnen Katalysatoren (Sinterungsgrad, Reduktionsgrad, Bedeckung mit Sauerstoff, Wasserstoff usw.) eine Rolle spielen.

Da nur Wanderung an der Oberfläche und der Mechanismus

II, also die Bildung des aktivierten Komplexes als geschwindigkeitsbestimmende Schritte übrigbleiben, und der Knickpunkt B auf eine Folgereaktion hinweist, sähe zwischen 2oo und 37o°K die Reaktionsfolge so aus:

1. Adsorption und Wanderung zum aktiven Zentrum

2.  Bildung des aktivierten Komplexes

3. Zerfall des aktivierten Komplexes und Desorption

Jeder dieser drei Schritte kann geschwindigkeitsbestimmend sein.

Im Temperaturbereich b sinkt die Aktivierungsenergie mit sinkendem Druck, im Bereich c bleibt sie etwa konstant. Dann käme im Temperaturbereich b nach dem auf S. 58 über die Oberflächendiffusion gesagten Wanderung nicht in Frage , da die Aktivierungsenergie mit sinkendem Druck ansteigen sollte. Demnach bliebe im Temperaturbereich b die Komplexbildung nach Mechanismus II geschwindigkeitsbestimmend. Dann läßt sich die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Druck folgendermaßen erklären:
Es soll angenommen werden, daß auch bei der Adsorption eines H_3-Komplexes ΔH_{ads} mit steigendem Θ sinkt. Dann zeigt die Abb. 29, daß bei geschwindigkeitsbestimmender Komplexbildung die Aktivierungsenergie mit Θ (Druck) steigt.

Der Kompensationseffekt (Abb. 19) läßt sich nach C r e m e r [74] folgendermaßen deuten (Abb. 3o):
Im Vergleich der Reaktion in der Gasphase und am Katalysator (beidesmal soll der gleiche Übergangszustand auftreten) ist A_g die Aktivierungsenergie in der Gasphase, A_1 und A_o die Aktivierungsenergien am Katalysator bei dem Bedeckungsgrad $\Theta = 1$ bzw. $\Theta = o$, D_1 und D_o sind die entsprechenden Desorptionsenergien des Übergangszustandes.

Dann ist nach Abb. 3o

$A_1 = A_g - D_1$; $A_o = A_g - D_o$ und

$A_1 - A_o = D_o - D_1$

Da $D_o > D_1$, ist bei $\Theta = 1$ der Übergangszustand schwächer adsorbiert als bei $\Theta = o$ und somit sein Entropieinhalt $S_1^{\neq}$ größer als $S_o^{\neq}$. Damit ist auch die Entropieänderung

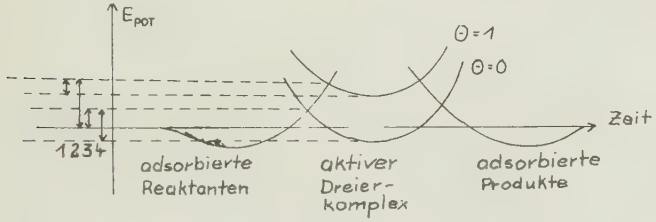


Abb. 29 $1 = E_{Des}(\Theta=1)$ $2 = E_{Ads}(\Theta=1)$

$3 = E_{Ads}(\Theta=0)$ $4 = E_{Des}(\Theta=0)$

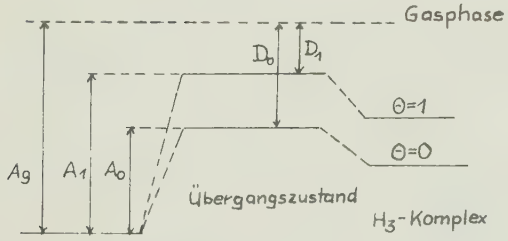


Abb. 3o Zum Kompensationseffekt

des Gasgemisches bei der Reaktion bei $\Theta = 1$ größer als bei $\Theta = o$, d. h. $\Delta S_1^{\neq} > \Delta S_o^{\neq}$. Nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit ist

$$RGK = \underbrace{\frac{kT}{h} \exp(\Delta S^{\neq}/R)}_{k_o} \exp(-A/RT)$$

Beim Übergang zu höherem Θ werden sowohl die Aktivierungsenergie A als auch die Entropieänderung $\Delta S^{\neq}$ des Übergangs-

zustandes und damit der Häufigkeitsfaktor k_o größer. Wenn sich beide Werte gleichförmig ändern, besteht ein Kompensationseffekt, wie ihn Abb. 19 zeigt:

$$\log k_o = A/\text{const.} + \text{konst.}$$

Für den Bereich c kämen dann nur als geschwindigkeitsbestimmende Schritte Oberflächendiffusion und Zerfall des H_3- Komplexes in Frage, zwischen denen hier nicht entschieden werden kann.

e. Der α_2-Anteil oberhalb 400°

Da für diesen Bereich keine Messungen der Druckabhängigkeit und des Isotopeneffekts vorliegen, kann über den hier vorliegenden Mechanismus nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Die Aktivierungsenergie von 8,05 kcal/Mol weist darauf hin, daß Adsorption und Transport nicht geschwindigkeitsbestimmend sind. Möglich sind Oberflächendiffusion, Bildung eines aktivierten Komplexes und Desorption als geschwindigkeitsbestimmender Schritt. Am wahrscheinlichsten ist, daß die Reaktion über den Desorptionsmechanismus I abläuft. Desorption als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wird von vielen Autoren an anderen Metallen oberhalb der Zimmertemperatur angenommen [4].

f. Die Selbstvergiftung durch bei hoher Temperatur adsobierten Wasserstoff

Dieses an vielen Metallen beobachtete Phänomen (s. S. 47) hat bisher zu zwei Deutungen geführt:

1. Nach B o n d [4] und E m m e t t [16] stört ein bei hoher Temperatur mit einer hohen Adsorptionswärme irreversibel adsorbierter Typ aus sterischen Gründen die Reaktion bei tiefer Temperaturen. Nach den vorliegenden Experimenten müßte dann außer den bei den Adsorptionsmessungen auf S. 40 gefundenen Typen I und II noch ein 3. Typ von Wasserstoff an Eisen existieren, der nur bei sehr hohen Temperaturen ($T > 400^oK$) adsorbiert wird.

2. Durch die Adsorption von Wasserstoff wird bei einer bestimmten Temperatur die Oberfläche umgeordnet. Einen solchen Effekt fanden G e r m e r und M a c R a e [75] mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen für die (11o)-Fläche von Nickel bei der Wasserstoffadsorption. Eine neue Oberflächenstruktur des Katalysators sollte dann zu einem anderen Verhalten bei der Katalyse führen. Die Deutung der Experimente [75] ist jedoch umstritten [8o].

Wie Abb. 26 zeigt, ist bei Katalysatoren, die im Vakuum abgekühlt worden waren, der Knickpunkt B verschwunden, die Aktivierungsenergie beträgt im ganzen Bereich von 2oo - 37o°K 4 ÷ 4,8 kcal/Mol und der Katalysator ist um etwa das 5-fache aktiver. Nach dem im Abschnitt d. dieses Kapitels gesagten fällt dann die Bildung des aktivierten Komplexes als geschwindigkeitsbestimmender Schritt im Bereich b weg. Die Oberflächenwanderung bzw. der Zerfall des aktivierten Komplexes sind jetzt im ganzen Bereich b + c geschwindigkeitsbestimmend und verlaufen mit der 4- bis 5-fachen Geschwindigkeit .

Nach der ersten Theorie wäre beides folgendermaßen zu deuten:
Die Adsorption des vergiftenden Wasserstoffs geschieht vorwiegend an den gleichen Zentren (Flächen), an denen der Dreierkomplex nach Mechanismus II gebildet wird. Nach Wegfall dieser Vergiftung ist die Anzahl der aktiven Zentren so groß, daß nur noch Oberflächenwanderung geschwindigkeitsbestimmend ist. Diese wird ebenfalls schneller, da die vergiftende Adsorption insofern hindernd wirkt, als sie eine Anzahl von Wegen blockiert . Nicht gut zu erklären wäre nach dieser Theorie, daß im Bereich c der Zerfall des Dreierkomplexes geschwindigkeitsbestimmend sein soll. Denn der Zerfall müßte im gleichen Maße zunehmen wie die Bildung, wenn die Zentren nicht mehr blockiert werden oder seine Aktivierungsenergie müßte größer werden, was aber nicht der Fall ist.

Unterhalb 2oo°K könnte der Vergiftungseffekt darin bestehen, daß durch Anwesenheit dieses Typs von Wasserstoff

die Wasserstoffmoleküle bzw. -Atome vom Typ II weiter von der Oberfläche entfernt sind und dadurch die Reaktion verlangsamt wird.

Nach der 2. Theorie ist ohne Kenntnis der Veränderung der Oberfläche die Veränderung im katalytischen Verhalten schwer zu deuten. Es können andere Reaktionsmechanismen auftreten und sich vor allem die Aktivierungsenergien und die Frequenzfaktoren ändern. Die gleichbleibende Aktivierungsenergie im Bereich c deutet jedoch darauf hin, daß auch die Oberflächenwanderung geschwindigkeitsbestimmend ist. Da aber Messungen des Isotopeneffekts und der Druckabhängigkeit an im Vakuum abgekühlten Katalysatoren fehlen, kann hierüber keine eindeutige Aussage gemacht werden.

g. Der H_2-D_2-Austausch an mit H_2S und Thiophen vergifteten Katalysatoren

Wie die Experimente zeigen, senkt irreversibel adsorbierter Schwefel die Aktivität des Eisens für den H_2-D_2-Austausch. Abb. 27 zeigt ferner, daß die Aktivierungsenergie der mit H_2S oder Thiophen vergifteten Katalysatoren im Temperaturbereich c unter starker Aktivitätsabnahme mit dem Sinterungsgrad steigt. Wie die folgende Gegenüberstellung zeigt, läßt sich die Aktivitätsabnahme wohl nicht durch Sinterung allein erklären, da ein unvergifteter Katalysator nach 3-tägigem Sintern bei 480°C noch 1/30 seiner ursprünglichen Aktivität hat; ein mit H_2S oder Thiophen vergifteter dagegen nach 14-stündigem Sintern bei 460°C behält nur noch 1/140 - 1/170 seiner ursprünglichen Aktivität.

Eine ähnlich starke Abnahme der Aktivität - jedoch bei unveränderter Aktivierungsenergie - schwefelvergifteter Katalysatoren mit der Sinterung wurde bei der Ammoniaksynthese [1,13] gefunden.

Ein weiterer Unterschied zwischen den Verhaltensweisen des unvergifteten und der vergifteten Katalysatoren ist der, daß die Aktivierungsenergie des unvergifteten Kata-

lysators mit steigendem Sinterungsgrad nicht zunimmt, sondern konstant bleibt (s. Tab. 2).

Tabelle 17

Vergleich der Aktivitätsabnahme durch Sinterung bei unvergifteten und vergifteten Katalysatoren +)

Kat.	Sinterungsdauer	Sinterungstemp. (°C)	RGK1 bei T(°K)	
unvergiftet	3 d	4oo	16o	
	3 d	46o	18	27o
	3 d	48o	4,5	
mit H_2S vergiftet	14 h	35o	7,8	
	14 h	41o	o,18	
	14 h	43o	o,o7	
	14 h	46o	o,o45	333
mit Thiophen vergiftet	48 h	37o	15	
	14 h	425	1,1	
	14 h	46o	o,11	

Wie die Diskussion für den unvergifteten Katalysator zeigt, sollte in diesem Temperaturbereich (c) Oberflächenwanderung geschwindigkeitsbestimmend sein. Diese Annahme ist jedoch nicht ohne weiteres auf die vergifteten Katalysatoren übertragbar, da auch eine vollständig mit Schwefel bedeckte Oberfläche den H_2-D_2-Austausch katalysiert (KS1, Abb. 27a). Dort findet die Reaktion wahrscheinlich an den Schwefelatomen auf der Oberfläche statt. Bei nicht vollständig vergifteten Katalysatoren wären also zwei Arten aktiver Zentren zu betrachten:
Eisen- und Schwefelatome, an denen die Reaktion mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie abläuft.

Die starke Verminderung der Aktivität vergifteter Katalysatoren mit dem Sinterungsgrad kann folgendermaßen er-

+) Die Werte für die vergifteten Katalysatoren stammen aus Tab. 9.

läutert werden :
Durch die Sinterung verschwindet zur Hauptsache nur die freie Eisenoberfläche, während sich die mit Schwefel bedeckte Oberfläche nur wenig verringert. Das könnte darauf hindeuten, daß bei der Vergiftung sich an der Katalysatoroberfläche Schwefelinseln bilden, was bedeutet, daß H_2S bevorzugt an bestimmten Kristallflächen adsorbiert wird. Das führt dann dazu, daß mit steigender Sinterung der Schwefelbedeckungsgrad steigt.

Die Erhöhung der Aktivierungsenergie läßt sich unter dieser Voraussetzung auf mehrere Arten erklären:

1. Oberflächenwanderung ist geschwindigkeitsbestimmend. Durch größeren Bedeckungsgrad an Schwefel wird sie mehr und mehr erschwert und ihre Aktivierungsenergie erhöht.
2. Oberflächenwanderung ist nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend, sondern die Bildung des aktivierten Komplexes.

a. Durch Sinterung verschiebt sich das Zahlenverhältnis der aktiven Zentren (Fe- und S-Atome) zugunsten der S-Atome. Mit steigendem Bedeckungsgrad übernehmen sie mit höherer Aktivierungsenergie und mit niedrigerem Frequenzfaktor mehr und mehr den Austausch.

b. H_2S-Adsorption findet bevorzugt an den Flächen statt, die thermisch stabil sind und hauptsächlich den H_2-D_2-Austausch katalysieren. Im unvergifteten Zustand verschwinden diese Flächen durch Sinterung nur langsam, die Aktivierungsenergie des H_2-D_2-Austausches ändert sich nicht. Im selektiv vergifteten Zustand muß der H_2-D_2-Austausch von einer anderen Fläche übernommen werden, die thermisch weniger stabil ist. Durch Sinterung verschwindet sie und der Austausch findet mit immer steigender Aktivierungsenergie je nach Sinterungsgrad an verschiedenen Flächen statt, bis schließlich nur noch die mit S bedeckten Flächen die Reaktion katalysieren.

Die Vermutung, daß die Erniedrigung der Aktivierungsenergie bei Erhöhung der Aktivität durch Porenmundver-

giftung hervorgerufen wird, ist aus zwei Gründen unwahrscheinlich:

1. KS2 zeigt bei Gerade b) (Abb. 27) genau die Aktivierungsenergie des reinen Eisens.
2. Im Arrhenius-Diagramm müßten sich gegen den Nullpunkt konkave Kurven ergeben, da der Einfluß der Vergiftung (Hemmung durch Transport) mit zunehmender Aktivität (Temperatur) stark zunehmen sollte.

Obwohl sowohl H_2S als auch Thiophen an der Oberfläche als immobil adsorbierte Schwefelatome vorliegen sollten [13], besteht ein Unterschied zwischen den experimentell an dem mit Thiophen und H_2S vergifteten Katalysator gefundenen Aktivierungsenergien. Während die Aktivierungsenergie des mit H_2S vergifteten Katalysators KS2 sich von der des reinen Eisens (Abb. 27, b) mit steigendem Sinterungsgrad der des vollständig mit H_2S vergifteten Katalysators (Abb. 27, a) nähert, liegen die Aktivierungsenergien für den mit Thiophen vergifteten Katalysator bei vergleichbaren Zuständen höher und gehen bei hohem Sinterungsgrad sogar über die des total vergifteten Katalysators hinaus. Das könnte darauf hindeuten, daß H_2S und Thiophen nicht gleich adsorbiert sind.

III. Zur Wasserstoffaktivierung bei der Ammoniaksynthese

Wie auf S. 48 gezeigt wurde, beträgt die Geschwindigkeit des H_2-D_2-Austausches an Eisen bei 373°K mindestens $k_4(373°K) = 19{,}7 \cdot 10^{16}$ Moleküle $cm^{-2}s^{-1}$. Extrapoliert man diesen Wert mit Hilfe der Aktivierungsenergie von 8,05 kcal/Mol auf 350°C (623°K), so erhält man k_4 (623°K) = $14{,}2 \cdot 10^{18}$ Moleküle $cm^{-2}s^{-1}$.

Für die Ammoniaksynthese wurde bei 350°C ein Umsatz von etwa $3 \cdot 10^{14}$ Moleküle $cm^{-2}s^{-1}$ errechnet [76]. Damit ist der H_2-D_2-Austausch bei 350°C um mindestens 4 Zehnerpotenzen schneller als die Ammoniaksynthese.

Wie schon im letzten Abschnitt gesagt, wird bei der Ammoniaksynthese an mit Schwefel vergifteten Katalysatoren im Gegensatz zum H_2-D_2-Austausch die Aktivierungsenergie nicht verändert.

Beide Befunde zeigen erneut, daß die Wasserstoffaktivierung bei der Ammoniaksynthese als geschwindigkeitsbestimmender Schritt keine Rolle spielt, was aus anderen Experimenten schon lange bekannt ist [79].

F. ZUSAMMENFASSUNG

Der H_2-D_2-Austausch wurde in einem Strömungssystem als Funktion der Temperatur (137 - 400°K), des Druckes (50 - 760 Torr) und der Gaszusammensetzung untersucht. Die Temperaturabhängigkeit der nach Gleichung (8) berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ergab für die einzelnen Temperaturbereiche folgende Aktivierungsenergien: Unter 160°K 1,45; zwischen 200 und 270°K 7,25; zwischen 270 und 370°K 4,37 und über 370°K 8,05 kcal/Mol.

Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Druck zeigte einen ähnlichen Verlauf bei 200 ÷270 und 270 ÷ 310°K, änderte sich aber charakteristisch unterhalb 200°K. Es ergab sich, daß die Aktivierungsenergie zwischen 200 und 270°K mit steigendem Druck zunahm, unter- und oberhalb dieses Bereiches aber druckunabhängig war. Die Aktivität war vom H_2/D_2-Verhältnis des Reaktionsgemisches abhängig: Zwischen 200 und 330°K hatte sie ein Maximum bei 70 - 80% Deuterium, unterhalb 160°K aber sank sie stetig mit steigendem Deuteriumgehalt. Hinweise auf eine Selbstvergiftung durch Wasserstoff wurden gefunden. An mit Schwefelverbindungen vergifteten Katalysatoren waren die Aktivität und die Aktivierungsenergie vom Bedeckungsgrad des Katalysators mit Schwefel abhängig.

Ergänzende Adsorptionsversuche zeigten, daß Wasserstoff und Deuterium bei 77, 213 und 296°K gleich stark adsorbiert wurden. Ferner wurden zwei Typen von adsorbiertem Wasserstoff gefunden, die erst oberhalb 200°K miteinander in Wechselwirkung treten konnten.

Unter Zuhilfenahme der Ergebnisse von H_2-D_2-Austauschversuchen und Adsorptionsexperimenten von Wasserstoff an Metallen der 4. - 8. Nebengruppe des Periodensystems werden folgende Reaktionsmechanismen in den verschiedenen Temperaturbereichen vorgeschlagen:

1. Unterhalb 200°K kann sowohl Adsorption, als auch die Bildung eines aktivierten Komplexes geschwindigkeits-

bestimmend sein.

2. Zwischen 2oo und 27o°K ist die Bildung eines Dreierkomplexes geschwindigkeitsbestimmend.
3. Zwischen 27o und 37o°K läuft die Reaktion über den gleichen Mechanismus wie bei 2., aber hier ist die der Komplexbildung vorgelagerte Oberflächenwanderung zu aktiven Zentren geschwindigkeitsbestimmend.
4. Oberhalb 37o°K ist wahrscheinlich Desorption geschwindigkeitsbestimmend.

Ein Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten ergibt, daß bei der Ammoniaksynthese die Wasserstoffaktivierung keinen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

Literaturverzeichnis

1) R. Brill und S. Tauster, J. Chem. Phys. 36, 21oo (1962)
R. Brill und S. Tauster, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 67, 39o (1963)
R. Brill, J. Polymer. Sci. 1966, 12, 353
2) D. Kleiner, Diplomarbeit (Berlin 1965)
3) H.J. Bartsch, "Mathematische Formeln" (Leipzig 1961)
4) G.C. Bond, "Catalysis by Metals" (1962)
5) W.R. Alcorn und T.K. Sherwood, J. Cat. 6, 288 (1966)
6) J.T. Kummer und P.H. Emmett, J. Phys. Chem. 56, 258 (1952)
7) V.C.F. Holm und R.W. Blue, Ind. Eng. Chem. 44, 1o7 (1952)
8) M.A. Awdejenko, G.K. Boreskov und M.G. Slin'ko Probl. Kin. i Kat. 9, 61 (1958)
9) A. Farkas, Trans. Faraday Soc. 32, 416 (1936)
1o) M.A. Avdejenko, G.K. Boreskov und K.N. Žaworonkova, Dokl. Akad. Nauk SSSR 133, 1354 (196o)
11) D.A. Dowden und G.W. Bridger, Adv. Cat. 9, 669 (1957)
12) H. Zeise, "Thermodynamik" Bd. III, 1 (1954)
13) G. Zimmermann, Dissertation (Berlin 1967)
14) D. Shooter und D.D. Eley, J. Cat. 2, 259 (1963)
15) A. Couper, D.D. Eley, M.J. Hulatt und D.R. Rossington, Bull. Soc. chim. belges 67, 343 (1958)
16) P.H. Emmett und R.W. Harkness, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1624, 1631 (1935)
17) G.C.A. Schuit und L.L. van Reijen, Adv. Cat. 1o, 242 (1958)
18) W.K. Hall, F.E. Lutinski und J.A. Hassell, Trans. Faraday Soc. 6o, 1823 (1964)
19) K.F. Bonhoeffer, F. Bach und E. Fajans, Z. physik. Chem. 168A, 313 (1934)
2o) I.R. Davydova und S.L. Kiperman, Kin. i Kat. 6, 137 (1965)
21) G.M. Schwab und E. Killmann, Actes 2ème congr. int. cat. 1o47 (1961)
22) E. Cremer und R. Kerber, Z. Elektrochem. 57, 757 (1953)

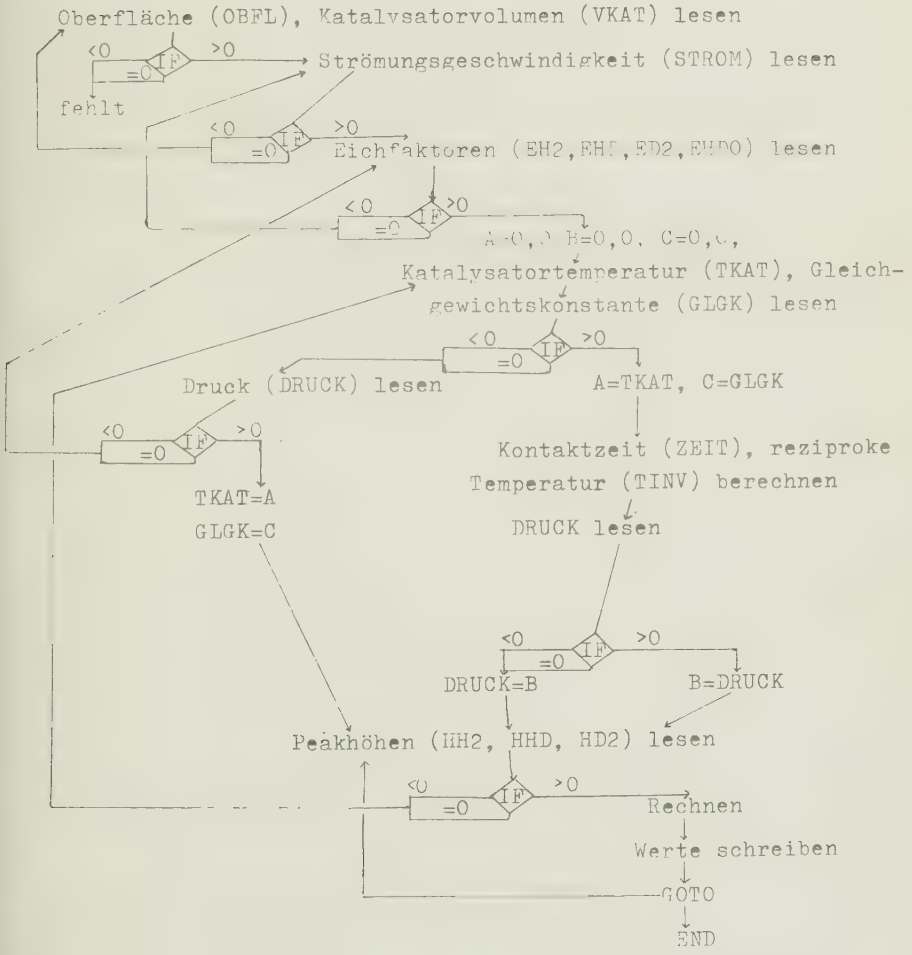
23) J.H. Singleton, J. Phys. Chem. 60, 1606 (1956)
24) E. Fajans, Z. physik. Chem. 28B, 239 (1935)
25) P.B. Shallcross und W.W. Russell, J. Amer. Chem. Soc. 81, 4132 (1959)
26) G. Rienäcker und G. Vormum, Z. anorg. allg. Chem. 283, 287 (1956)
27) G.K. Boreskov und A.A. Vassilevič, Actes 2ème congr. cat. 1095 (1961)
28) A. Farkas und L. Farkas, J. Amer. Chem. Soc. 60, 22 (1938)
29) G. Rienäcker und B. Sarry, Z. anorg. allg. Chem. 257, 41 (1948)
30) A. Farkas, Trans. Faraday Soc. 32, 922 (1936)
31) K.F. Bonhoeffer und A. Farkas, Z. physik. Chem. 12B, 231 (1931)
32) A. Couper und D.D. Eley, Disc. Faraday Soc. 8, 172 (1950)
33) J.J. Scholten und J.A. Konvalinka, J. Cat. 5, 1 (1966)
34) A. Farkas, Trans. Faraday Soc. 32, 1667 (1936)
35) A. Couper und D.D. Eley, Proc. Roy. Soc. 211A, 544 (1952)
36) D.D. Eley und E.K. Rideal, Proc. Roy. Soc. 178A, 429 (1941)
37) A. Farkas, Z. physik. Chem. 14B, 371 (1931)
38) E. Fajans, Z. physik. Chem. 28B, 252 (1935)
39) P.H. Emmett, J. Amer. Chem. Soc. 63, 449 (1959)
40) A. Wheeler, Catalysis 2, 105 (1955), Hrsg. P.H. Emmett
41) P.B. Weisz und D.C. Prater, Adv. Cat. 6, 143 (1954)
42) D'Ans-Lax, "Taschenbuch für Chemiker und Physiker" (1964)
43) H. Noller, P. Andréu und G.-M. Schwab, Z. physik. Chem. 36B, 179 (1963)
H. Noller, H. Kober und P. Andréu, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 209 (1964)
44) G. Damköhler, Z. Elektrochem. 43, 1 (1937)
45) P.M. Gundry, Actes 2ème congr. int. cat. 1083 (1961)
46) D.D. Eley und E.K. Rideal, Nature 146, 401 (1940)
47) A. Farkas und L. Farkas, J. Amer. Chem. Soc. 64,

1594 (1942)
48) R. Gomer, "Field Emission" (1961)
49) D.O. Hayward und B.M.W. Trapnell, "Chemisorption" (1964)
5o) O. Beeck, Disc. Faraday Soc. 8, 118 (195o)
51) J. Pritchard und F.C. Tompkins, Trans. Faraday Soc. 56, 54o (196o)
52) E. K. Rideal und F. Sweett, Proc. Roy. Soc. 257A, 291 (196o)
53) R. Wortmann, R. Gomer und R. Lundy, J. Chem. Phys. 27, 1o99 (1957)
54) R. Gomer, R. Wortmann und R. Lundy, J. Chem. Phys. 26, 1147 (1957)
55) W.J.M. Rotsaert, L.L. van Reijen und W.M.H. Sachtler, J. Cat. 1, 416 (1962)
56) R.A. Pasternak und H.U.D. Wiesendanger, J. Chem. Phys. 34, 2o62 (1961)
57) T.W. Hickmott, J. Chem. Phys. 32, 81o (196o)
58) W.A. Pliskin und R.P. Eischens, Z. physik. Chem. (Frankfurt) 24, 11 (196o)
59) P. Zwietering, H.L.T. Koks und C. van Heerden, J. Phys. Chem. Solids 11, 18 (1959)
6o) J.C.P. Mignolet, Disc. Faraday Soc. 8, 1o5 (195o)
61) G.C.A. Schuit, N.H. de Boer, G.J.H. Dorgelo und L.L. van Reijen, "Chemisorption", Hrsg. W.E. Garner (1957)
62) S. Engels, Z. anorg. allg. Chem. 348, 2o1 (1966)
63) S. Engels, Z. anorg. allg. Chem. 348, 211 (1966)
64) A. Couper und A. Metcalfe, J. Phys. Chem. 7o, 185o (1966)
65) R. Suhrmann, G. Schumicki und G. Weidler, Z. physik. Chem. (Frankfurt) 42, 187 (1964)
66) R.E. Weston, J. Chem. Phys. 31, 892 (1959)
B.A. Ridlef, W.R. Schulz und D.J. le Roy, J. Chem. Phys. 44, 4344 (1966)
67) A. Farkas und L. Farkas, Proc. Roy. Soc. 152A, 124 (1935)
68) R. Klar, Naturwiss. 22, 822 (1934)
69) A. Magnus und G. Sartori, Z. physik. Chem. 175A, 329 (1936)

7o) E.B. Maxted und C.H. Moon, J. Chem. Soc. 1936, 1542
71) H. Dohse, Z. physik. Chem. 8B, 195 (193o)
H. Dohse, Z. physik. Chem. 12B, 364 (1931)
72) T.C. Clements und E.W. Müller, J. Chem. Phys. 37, 2684 (1962)
73) W. Schmidt, unveröffentlichte Ergebnisse
74) E. Cremer, Adv. Cat. 7, 75 (1955)
75) L.H. Germer und A.U. MacRae, J. Chem. Phys. 37, 1382 (1962); L.H. Germer, Surface Sci. 5, 147 (1966)
76) J. Hensel, Privatmitteilung
77) J.J. Scholten, P. Zwietering, J.A. Konvalinka und J.H. de Boer, Trans. Faraday Soc. 55, 2166 (1959)
78) T. Heumann und D. Primas, Z. Naturforsch. 21a, 26o (1966)
79) C. Bokhoven, M.J. Gorgels und P. Mars, Trans. Faraday Soc. 55, 315 (1959)
8o) E. Bauer, Surface Sci. 5, 152 (1966)
81) Cl. Peters, K. Schaefer und R. Krabetz, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 1194 (196o)
82) E.-L. Richter, Dissertation (Berlin 1968)

ANHANG

Flußdiagramm für das Programm ASK1 in Fortran



Lebenslauf

Am 3.7.38 wurde ich als Sohn des Schriftsetzermeisters Siegfried Kleiner und seiner Ehefrau Irene, geb. Hunke, in Stolp geboren. Von 1944 bis 1950 besuchte ich die Grundschulen in Stolp, Reinbek bei Hamburg und Sandesneben/Holstein, darauf bis 1956 die Aufbauschule in Sandesneben und anschließend bis zum Abitur im Jahre 1958 die Lauenburgische Gelehrtenschule in Ratzeburg.

Vom Sommersemester 1958 bis zur Vordiplomprüfung im Sommersemester 1961 studierte ich Chemie an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen, wechselte dann die Universität und blieb bis zur mündlichen Diplom-Hauptprüfung im Sommersemester 1963 an der Freien Universität Berlin. Anschließend fertigte ich im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft zunächst meine Diplomarbeit und seit 1965 die vorliegende Dissertation an.

Bönecke-Druck - Clausthal-Zellerfeld 29